RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 7 novembre 1909.

P. Blaserna, Presidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Meccanica. — *Sulle equazioni integro-differenziali della teoria dell'elasticità.* Nota del Socio Vito Volterra.

1. Come ha osservato il sig. Picard nel suo bell'articolo su: *La mécanique classique et ses approximations successives* (1) la Meccanica può distinguersi in *meccanica della ereditarietà* ed in *meccanica della non ereditarietà*. Quest'ultima contempla il caso in cui l'avvenire di un sistema non dipende in un dato istante che dal suo stato attuale o tutto al più dallo stato infinitamente vicino che precede; la prima riguarda invece quei casi in cui ogni azione lascia una eredità nel sistema e lo stato attuale dipende da tutta la storia precedente.

Appartiene alla meccanica della non ereditarietà il problema fondamentale dell'astronomia. Le questioni da lungo tempo studiate di *isteresi*, di *elasticità susseguente* (elastische Nachwirkung) di *traînage*, rientrano nella meccanica della ereditarietà o per dir meglio nella Fisica della ereditarietà.

Il signor Painlevé nell'interessante capitolo dell'opera: *De la méthode dans les Sciences* (2) dedicato alla meccanica, afferma che, sotto un certo aspetto, i problemi di natura ereditaria non sono che apparenti e che una più perfetta conoscenza della costituzione dei corpi potrebbe eliminarli riconducendoli alla forma non ereditaria; ma qualunque sia l'opinione che si

(1) Rivista di Scienza, vol. 1°, Bologna 1907.

(2) Paris, Alcan, 1909.

possa avere a questo proposito, resta il fatto che la loro considerazione nel momento attuale è necessaria.

Le equazioni che reggono alcuni di questi problemi sono note da lungo tempo. Così citerò quelle della elasticità susseguente nel caso della isotropia che il Boltzmann [1] stabiliva partendo da concetti empirici e che con nuove vedute vennero poi ritrovate dal Wiechert [2].

Però per lo studio generale delle equazioni stesse mancava fino a questi ultimi tempi una analisi che permettesse di trattarle in modo completo. Accennerò brevemente alla ragione di questo fatto. I problemi della Meccanica e della Fisica matematica non ereditaria, in virtù della loro natura, vengono a dipendere da equazioni differenziali ordinarie o a derivate parziali; i dati iniziali sono, come è ben noto, le costanti arbitrarie o le funzioni arbitrarie che nascono nella integrazione delle equazioni stesse. Invece per la trattazione dei problemi della fisica matematica ereditaria l'analisi delle equazioni differenziali non è più sufficiente. Siccome lo stato attuale del sistema dipende dalla sua storia anteriore, così, se questa è individuata da tutti i valori che certi parametri hanno assunto durante un intervallo di tempo, è necessario evidentemente considerare delle *quantità che dipendono da tutti i valori di questi parametri considerati come funzioni del tempo*. Si è così condotti a quegli elementi dell'analisi che ho presi in considerazione e studiati in miei precedenti lavori, ed i metodi che è necessario seguire sono quindi i metodi che si applicano agli elementi stessi [3].

Tutti questi metodi hanno un unico punto di partenza, cioè il concetto fondamentale del calcolo integrale che consiste in quel passaggio al limite con cui dalla somma di un numero finito di termini si è condotti all'integrale. È così che nel mio primo lavoro del 1887 ho ottenuto lo sviluppo in serie analoga a quelle di Taylor di una quantità che dipende da tutti i valori di una funzione in un dato intervallo [4]. Si parta dalla serie ordinaria di potenze di più variabili e si faccia crescere indefinitamente il numero di queste. Sotto certe condizioni i termini di primo grado dànno luogo al limite ad un integrale semplice, quelli di secondo grado ad un integrale doppio, i termini di terzo ad un integrale triplo, e così via di seguito, e si giunge alle serie di cui sopra è parola.

Tale sviluppo di una quantità che dipende da tutti i valori di una funzione porge facilmente una classificazione analoga a quella delle funzioni

[1] *Zur Theorie der elastischen Nachwirkung.* Wien. Ber. 70, S. 275-306, 1874; Pogg. Ann. Erg. — Bd. 7, S. 624, 1876; Wiss. Abh., I Bd. S. 616; cfr. anche O. E. Meyer, Pogg. Ann., 154, S. 360.

[2] *Gesetze der elastische Nachwirkung.* Wied. Ann. Bd. 50, S. 335.

[3] Rend. Acc. dei Lincei, vol. III, 1887.

[4] *Sopra le funzioni che dipendono da altre funzioni.* Nota I. Rend. Acc. dei Lincei, vol. III, § 3.

dei varî gradi, e ci conduce ad un gran numero di questioni [1], prima fra tutte a quella della risoluzione delle equazioni integrali lineari che appare come la naturale estensione della risoluzione dei sistemi di equazioni di primo grado, cioè come il caso limite della risoluzione di uno di tali sistemi quando il numero delle equazioni e delle incognite cresce indefinitamente. È infatti questo il concetto che fino da principio ho posto a base della risoluzione delle equazioni integrali e che mi ha servito nel caso che ho trattato e di cui poi si sono valsi gli autori che hanno continuato negli studî delle equazioni integrali di mano in mano più complicate [2]. Ma per approfondire i problemi della fisica matematica ereditaria la sola considerazione delle equazioni integrali non basta, giacchè i problemi si presentano in generale sotto una forma piu complessa ed hanno un tipo che non è prettamente quello delle equazioni integrali, come non è quello delle equazioni differenziali, sibbene un tipo misto. Per questa ragione ho chiamato le equazioni che così si trovano *equazioni integro-differenziali*, nome che pone in luce questa loro doppia natura, ed ho indicato in una Nota, pubblicata in questi Rendiconti, il principio con cui esse possono trattarsi quando siano di tipo ellittico [3].

Ho osservato nella Nota suddetta che in generale il problema della risoluzione delle equazioni integro-differenziali costituisce un problema essenzialmente distinto dai problemi delle equazioni differenziali e da quelli ordinari delle equazioni integrali, tanto che una nuova analisi è necessaria per la loro trattazione, analisi che resulta dal connubio dei principî che servono alle due classi di questioni. Essa consiste nel considerare una equazione integro-differenziale come il caso limite di un sistema di equazioni differenziali a derivate parziali il cui numero cresca indefinitamente.

Però vi sono dei casi in cui i metodi corrispondenti alle equazioni differenziali ed alle equazioni integrali possono, per dir così, staccarsi ossia applicarsi l'uno successivamente all'altro. In questi casi la questione non è più essenzialmente distinta dalle due questioni parziali e non costituisce, come nel caso generale, un problema nuovo dell'analisi.

A mettere in luce questo punto è molto opportuno trattare la questione ereditaria nel caso della elasticità. In questa Nota mi permetto di porre i principî generali riserbandomi di applicarli in un lavoro successivo.

Faccio uso senz'altro della denominazione di *ereditarietà* che è la più opportuna di tutte e tralascio le altre denominazioni. In una Nota prece-

(1) Cfr. Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences, vol. 142, pag. 691, 1er. Sem. 1907.

(2) *Sulla inversione degli integrali definiti*, Nota I. Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino, vol. XXXI, 1896.

(3) Rend. della R. Accad. dei Lincei, vol. XVIII, serie 5ª, 1° sem., fasc. 3° e 4°.

dente (1) in cui ho considerato le relazioni fra le equazioni integro-differenziali e la elettrodinamica ho usato la parola isteresi. Essa può dar luogo a delle ambiguità giacchè varî autori l'hanno usata con diverso significato. Io mi riattaccava al senso generale attribuitole da Warburg (2) e certamente escludevo dalle mie considerazioni la così detta isteresi e lettrotecnica; così, per citare fra gli altri un solo fatto, la magnetizzazione permanente esce dal quadro delle considerazioni che io svolgeva. Io ho inteso (per fissare le cose colla maggior precisione) tanto nella Nota ora citata che nella presente, di riferirmi al caso il più semplice della *ereditarietà* che può denotarsi col nome di *ereditarietà lineare*, in quanto gli elementi che individuano la storia anteriore del sistema si ammette che figurino linearmente nelle formule. Dal punto di vista analitico si ha così il vantaggio di trattare sempre equazioni di tipo lineare a cui è particolarmente dovuta la semplicità della soluzione.

2. Prese come equazioni indefinite fondamentali dell'equilibrio elastico le consuete equazioni

$$\text{(I)} \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial t_{11}}{\partial x} + \dfrac{\partial t_{12}}{\partial y} + \dfrac{\partial t_{13}}{\partial z} = \varrho \mathrm{X} \\ \dfrac{\partial t_{21}}{\partial x} + \dfrac{\partial t_{22}}{\partial y} + \dfrac{\partial t_{23}}{\partial z} = \varrho \mathrm{Y} \\ \dfrac{\partial t_{31}}{\partial x} + \dfrac{\partial t_{32}}{\partial y} + \dfrac{\partial t_{33}}{\partial z} = \varrho \mathrm{Z} \end{cases}$$

$$\text{(II)} \qquad \begin{cases} t_{11} \cos nx + t_{12} \cos ny + t_{13} \cos nz = \mathrm{X}_\sigma \\ t_{21} \cos nx + t_{22} \cos ny + t_{23} \cos nz = \mathrm{Y}_\sigma \\ t_{31} \cos nx + t_{32} \cos ny + t_{33} \cos nz = \mathrm{Z}_\sigma \end{cases}$$

nelle quali le t_{rs} costituiscono le caratteristiche della tensione, cioè lo *stress*, mentre $\varrho\mathrm{X}$, $\varrho\mathrm{Y}$, $\varrho\mathrm{Z}$; X_σ, Y_σ, Z_σ sono rispettivamente le componenti delle forze di massa e delle tensioni superficiali, ed n è la normale interna al contorno, potremo stabilire come relazioni che definiscono le condizioni di ereditarietà in ogni istante t

$$\text{(III)} \qquad t_{is}(t) = \sum_{hk} a_{is|hk}\, \gamma_{hk}(t) + \int_{t_0}^{t} \sum_{hk} \varphi_{is|hk}(t\,,\,\tau)\, \gamma_{hk}(\tau)\, d\tau$$

ove le γ_{hk} costituiscono le caratteristiche della deformazione, cioè lo *strain*. Le somme che figurano nelle eguaglianze precedenti sono estese a tutte le combinazioni con ripetizione di h e k ($h\,,\,k = 1\,,\,2\,,\,\ldots\,,\,6$). Con t_0 si denota l'istante anteriormente al quale la ereditarietà è trascurabile. In generale ammetteremo che i coefficienti $a_{is|hk}$ siano funzioni delle coordinate $x\,,y\,,z$

(1) Rend. della R. Acc. dei Lincei, serie 5ª, vol. XVIII, 1° sem., fasc. 5°.

(2) *Rapports présentés au Congrès international de Physique*, vol. II, pag. 512, Paris 1900.

dei punti del corpo elastico e così pure le $\varphi_{is/hk}$ siano funzioni delle stesse quantità, oltre che delle variabili t, τ, messe specialmente in evidenza nelle formule (III), e solo nel caso della omogeneità le ammetteremo indipendenti dalle coordinate stesse.

Allorchè si trascurano i termini integrali le equazioni precedenti esprimono la legge di Hooke generalizzata; i termini integrali costituiscono in prima approssimazione la correzione dovuta alla ereditarietà quando si ammetta che tali condizioni consistano nell'aggiunta di funzioni dipendenti da tutti i valori di τ compresi fra t_0 e t, che inoltre esse siano sviluppabili in serie analoghe a quelle di Taylor e finalmente che si possano trascurare nei detti sviluppi tutti i termini non lineari nelle γ_{rs}. Le (III) esprimono le relazioni più generali della *ereditarietà lineare elastica.*

Per tutto ciò che si riferisce alla risoluzione di queste equazioni integrali, al significato dei coefficienti $\varphi_{is/hk}$, al *principio del cappio chiuso* mi riferisco completamente a quanto fu detto nel caso analogo della elettrodinamica nella mia Nota già citata [1].

Denotando con u, v, w le componenti dello spostamento dei punti del corpo elastico avremo:

$$\text{(IV)} \quad \begin{cases} \gamma_{11} = \dfrac{\partial u}{\partial x} \quad , \quad \gamma_{22} = \dfrac{\partial v}{\partial y} \quad , \quad \gamma_{33} = \dfrac{\partial w}{\partial z} \\ \gamma_{23} = \dfrac{\partial v}{\partial x} + \dfrac{\partial w}{\partial y} \quad , \quad \gamma_{31} = \dfrac{\partial w}{\partial x} + \dfrac{\partial u}{\partial z} \quad , \quad \gamma_{12} = \dfrac{\partial u}{\partial y} + \dfrac{\partial v}{\partial x} \end{cases}$$

onde le (I) costituiranno delle equazioni *integro-differenziali* per rapporto alle u, v, w.

3. Lo studio di queste equazioni si fa accoppiandole ad altre equazioni pure integro-differenziali che chiameremo *aggiunte.* Esse sono

$$\text{(I')} \quad \begin{cases} \dfrac{\partial t'_{11}}{\partial x} + \dfrac{\partial t'_{12}}{\partial y} + \dfrac{\partial t'_{13}}{\partial z} = \varrho X' \\ \dfrac{\partial t'_{21}}{\partial x} + \dfrac{\partial t'_{22}}{\partial y} + \dfrac{\partial t'_{23}}{\partial z} = \varrho Y' \\ \dfrac{\partial t'_{31}}{\partial x} + \dfrac{\partial t'_{32}}{\partial y} + \dfrac{\partial t'_{33}}{\partial z} = \varrho Z' \end{cases}$$

$$\text{(II')} \quad \begin{cases} t'_{11} \cos nx + t'_{12} \cos ny + t'_{13} \cos nz = X'_\sigma \\ t'_{21} \cos nx + t'_{22} \cos ny + t'_{23} \cos nz = Y'_\sigma \\ t'_{31} \cos nx + t'_{32} \cos ny + t'_{33} \cos nz = Z'_\sigma \end{cases}$$

$$\text{(III')} \quad t'_{is}(t) = \sum_{hk} a_{hk/is}\, \gamma'_{hk}(t) + \int_{t_0}^{T} \sum_{hk} \varphi_{hk/is}(\tau, t)\, \gamma'_{hk}(\tau)\, d\tau$$

[1] Rend. R. Acc. dei Lincei, vol. XVIII, serie 5ª, 1° sem., fasc. 5°, Art. II e III.

$$(IV') \quad \begin{cases} \gamma'_{11} = \dfrac{\partial u'}{\partial x} \quad , \quad \gamma'_{22} = \dfrac{\partial v'}{\partial y} \quad , \quad \gamma'_{33} = \dfrac{\partial w'}{\partial z} \\ \gamma'_{23} = \dfrac{\partial v'}{\partial z} + \dfrac{\partial w'}{\partial y} \quad , \quad \gamma'_{31} = \dfrac{\partial w'}{\partial x} + \dfrac{\partial u'}{\partial z} \quad , \quad \gamma'_{12} = \dfrac{\partial u'}{\partial y} + \dfrac{\partial v'}{\partial x} . \end{cases}$$

La ragione di questo collegamento risiede nella esistenza di un teorema di reciprocità fra le soluzioni dei due sistemi di equazioni integro-differenziali, che è la base di tutto il metodo di integrazione.

Infatti può dimostrarsi facilmente che

$$(1) \quad \int_{t_0}^{T} \left\{ \int_S (\varrho X u' + \varrho Y v' + \varrho Z x') \, dS + \int_\sigma (X_\sigma u' + Y_\sigma v' + Z_\sigma w') \, d\sigma \right\} dt =$$
$$= \int_{t_0}^{T} \left\{ \int_S (\varrho X' u + \varrho Y' v + \varrho Z' w) \, dS + \int_\sigma (X'_\sigma u + Y'_\sigma v + Z'_\sigma w) \, d\sigma \right\} dt .$$

Il teorema racchiuso nella formula precedente corrisponde al teorema del Betti, come la formula (III) della mia Nota sulle equazioni integro-differenziali corrisponde al lemma di Green.

4. Un'altra formula fondamentale che può dedursi dalle (I), (II), (III), (IV) è la seguente:

$$(2) \quad \int_S (\varrho X u + \varrho Y v + \varrho Z w) \, dS + \int_\sigma (X_\sigma u + Y_\sigma v + Z_\sigma w) \, d\sigma =$$
$$= - \int_S \sum_{is} \sum_{hk} a_{is/hk} \gamma_{hk}(t) \gamma_{is}(t) \, dS +$$
$$+ - \int_{t_0}^{t} d\tau \int_S \sum_{is} \sum_{hk} \varphi_{is/hk}(t, \tau) \gamma_{is}(t) \gamma_{hk}(\tau) \, dS .$$

Supposti durante l'intervallo di tempo $(t_0 \, T)$ nulle le forze di massa e nullo il trinomio $X_\sigma u + Y_\sigma v + Z_\sigma w$, il secondo membro si annullerà. Ora la forma quadratica

$$(3) \quad \sum_{is} \sum_{hk} a_{is/hk} \gamma_{hk}(t) \gamma_{is}(t)$$

potrà ricondursi alla forma

$$\sum_{rl} e_{rl} g^2_{rl}(t)$$

passando con una sostituzione ortogonale delle sei quantità $\gamma_{rl}(t)$ alle $g_{rl}(t)$. Supponiamo che la forma (3) sia definita, allora le e_{rl} saranno tutte dello stesso segno e non nulle. Otterremo quindi una equazione della forma

$$\int_S \sum_{rl} e_{rl} g^2_{rl}(t) \, dS + \int_{t_0}^{t} d\tau \int_S \sum_{is} \sum_{hk} \psi_{is/hk}(t, \tau) g_{is}(t) g_{hk}(\tau) \, dS = 0 .$$

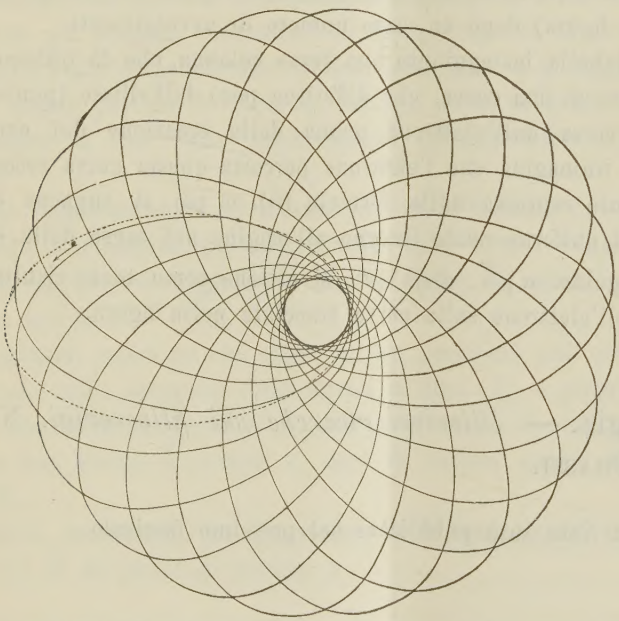
Se le $\varphi_{is\hbar k}$ saranno finite e continue, tali saranno le $\psi_{is\hbar k}$, onde in questa ipotesi, applicando lo stesso procedimento che ho tenuto nel § 3 della mia Nota sulle equazioni integro-differenziali, potrà dimostrarsi che le $g_{rl}(t)$ e quindi le $\gamma_{is}(t)$ saranno nulle in tutto l'intervallo di tempo $(t_0\ T)$.

Ne segue che, sotto le indicate condizioni, *note le forze di massa e gli spostamenti superficiali (oppure le tensioni superficiali) durante un certo intervallo di tempo, la deformazione del corpo sarà determinata in tutto l'intervallo stesso.*

Le applicazioni dei risultati precedenti verranno fatte in una prossima Nota.

Fisica. — *Appendice alla Nota: « Sul moto d'un elettrone* ecc. » del Socio A. Righi.

Colla formola (7) della Nota: *Sul moto d'un elettrone intorno ad un ione nel campo magnetico* ho calcolato le coordinate polari della traiettoria percorsa dall'ione per casi speciali, e ne ho ricavato alcuni disegni, di uno



dei quali credo utile dare qui la riproduzione a maggior schiarimento della Nota suddetta.

L'unita figura mostra la traiettoria che si ha quando $A = 5$, $B = 3$,

$r_0 = 3{,}5$, $\alpha = 0{,}01$. Essa fu costruita coi dati raccolti nella seguente tabella e calcolati colla formola citata (1):

r	θ	θ_1	r	θ	θ_1
3,5	127°,38	127°,38	5	226°,33	216°,38
4	133,49	133,21	4	237,07	226,34
5	143,60	142,66	3,5	243,82	232,62
6	152,24	150,51	3	252,07	240,33
6,5	156,40	154,20	2	277,70	264,56
7	160,61	157,87	1,5	302,47	288,30
8	170,20	166,06	1,5	95,92	78,85
8	203,07	194,78	2	116,25	98.92
7	210,19	201,45	3	138,07	120,33
6,5	213,86	204,86	3,5	145,38	127,38
1	217,70	208,42			

La prima colonna dà i valori di r scelti arbitrariamente, e la seconda colonna quelli corrispondenti dell'angolo θ; e poichè quando il raggio vettore r riprende per la seconda volta il valore iniziale si ha per θ un valore che supera il primitivo (di 18° nel caso speciale), così si vede, che la traiettoria dell'elettrone non è chiusa, o si chiude solo (come nel caso speciale della figura) dopo un certo numero di avvolgimenti.

Alla tabella ho aggiunto una terza colonna, che dà insieme alla prima le coordinate di una curva, che differisce poco dall'ellisse (punteggiata nella figura) percorsa dall'elettrone prima della creazione del campo magnetico. Se si immagina che l'elettrone percorra questa curva secondo la legge di movimento espressa dalla formola (8), e poi si suppone che la curva stessa ruoti uniformemente intorno all'origine nel senso della freccia e con velocità angolare $\alpha\sqrt{b}$, ossia $\frac{1}{2}k$, si ottiene come moto risultante il moto effettivo dell'elettrone sulla curva tracciata nella figura.

Zoologia. — *Ulteriori ricerche sui fillosserini.* Nota 19ª del Socio B. Grassi.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

(1) Nella formola (7) è rimasto un errore di stampa. Per correggerlo bisogna sopprimere le grandi parentesi e porre il doppio segno $\pm$ invece del segno $+$ davanti ad α. Del resto, convenendo di prendere i due valori positivi dell'arco compresi fra zero e 2π, la (7) può scriversi: $\theta = \arccos \frac{B^2 - Ar}{r\sqrt{A^2 - B^2}} \pm \alpha(R - R_0)$.

Matematica. — *Osservazione su di una proprietà degli integrali di una classe di equazioni differenziali.* Nota del Corrispondente E. Pascal.

Le equazioni differenziali che qui vogliono considerarsi sono quelle del tipo

$$y' = P_n(y) \tag{1}$$

in cui y è la funzione incognita di x, e $P_n(y)$ rappresenta un polinomio di grado n in y, con coefficienti funzioni di x, e la proprietà di cui vogliamo trattare ha relazione con quella famosa, scoperta da Ed. Weyr e Picard, della costanza del rapporto anarmonico di quattro soluzioni particolari delle equazioni di Riccati, che rientrano appunto nel tipo (1) per $n = 2$. Le equazioni di questo tipo sono state ripetutamente studiate, ma con poco successo.

La proprietà surricordata corrisponde evidentemente a ciò: che le curve rappresentanti gli integrali particolari di un'equazione di Riccati segano su due qualunque rette perpendicolari all'asse delle x, due punteggiate proiettive, donde deriva poi che le corde di tutti gli archi di quelle curve, archi limitati sempre da due rette perpendicolari all'asse delle x, inviluppano una conica.

Facendo indefinitamente avvicinare fra loro le indicate due rette parallele, possiamo conchiudere che, considerando tutte le curve integrali di una equazione di Riccati, le tangenti ad esse nei punti di eguale ascissa, inviluppano una conica.

Ora vogliamo osservare che quest'ultima proprietà può estendersi alle curve integrali delle equazioni differenziali di tipo (1), e propriamente che *le tangenti alle curve integrali di* (1), *nei punti aventi la medesima ascissa, inviluppano una curva di ordine* n, *cioè di ordine eguale al grado del polinomio* P_n.

Ed infatti, osservando che l'equazione della tangente ad una curva integrale di (1) in un punto di ascissa x, è

$$Y - y - (X - x) P_n(y) = 0, \tag{2}$$

e che l'inviluppo di questa retta, considerandovi y come parametro variabile, e x fisso, è dato dal discriminante, eguagliato a zero, della precedente equazione (2) algebrica in y, indicando con Q_0, Q_1, Q_2, ... i coefficienti del

polinomio P_n, l'equazione dell'inviluppo sarà

$$\begin{vmatrix} (X-x)Q_0\,,\ (X-x)Q_1\,, & (X-x)Q_2\,,\ldots \\ 0 \quad (X-x)Q_0\,, & (X-x)Q_1\,,\ldots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ n(X-x)Q_0\,,\ (n-1)(X-x)Q_1\,,\ (n-2)(X-x)Q_2\,,\ldots \\ 0 \quad n(X-x)Q_0\,,\ (n-1)(X-x)Q_1\,,\ldots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{vmatrix} = 0.$$

Il determinante del primo membro è di ordine $2n-1$; soppresso il fattore comune $(X-x)$, che comparisce in ciascuna delle $n-1$ prime colonne, resta una equazione in X e Y di grado n; con che è provato l'assunto.

Matematica. — *L'integratore meccanico per le equazioni differenziali lineari di 1° ordine e per altre equazioni differenziali.* Nota del Corrispondente Ernesto Pascal.

È oramai ben conosciuto l'integrafo di Abdank-Abakanowicz, col quale si può costruire meccanicamente e con moto continuo la *curva integrale di una data*, cioè la curva le cui ordinate y rappresentano in ogni istante l'integrale definito, da una ascissa x fissa sino alla x del punto che consideriamo, di una funzione y di x che è rappresentata geometricamente da una curva assegnata.

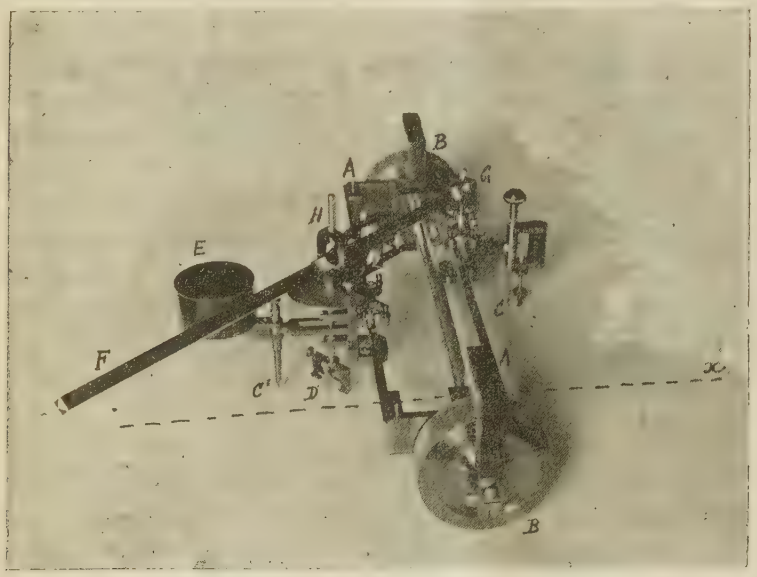
Il principio cinematico che governa la costruzione dello strumento è fondato notoriamente sulla necessità che ha una rotella a piano verticale e premuta fortemente sul foglio orizzontale di disegno, di conservare inalterato il suo piano; se poi si fa, mediante un parallelogrammo articolato, che questo piano sia in ogni istante nella direzione della tangente alla curva integrale, e che la rotella sia unita ad un carrello mobile (la cui posizione rappresenti in ogni istante quella del punto della curva integrale) scorrevole su di una asta mobile ma che si conservi sempre perpendicolare all'asse delle x, per modo che il movimento della rotella nel suo piano porti con sè lo scorrimento del carrello sulla sua guida, si ha tutto quanto occorre per l'integrafo di Abakanowicz.

Ora questo principio è capace di un'applicazione assai più larga di quel che non ne sia stata fatta sinora; esso può servire all'integrazione, oltrechè delle funzioni, di equazioni differenziali di varie forme.

Lo scopo di questa comunicazione che ho oggi l'onore di fare all'Accademia, è di mostrare appunto l'applicazione di questa idea.

Lo strumento che presento, costruito sulle mie indicazioni, da un'officina napoletana sotto la intelligente direzione di un ottimo mio coadiutore, il dott. Carmine Ajello, serve specialmente per le equazioni differenziali lineari di 1° ordine, ma, come dirò, può servire anche per altre equazioni più complicate; e mi sembra assai degno di nota il fatto, che la costruzione del mio strumento, che pur esegue un'operazione analitica, in un certo senso più complicata della sola quadratura, è più semplice di quella che si richiede per l'integrafo di Abakanowicz, che serve solo alle quadrature.

Fra le applicazioni del mio apparecchio sembreranno non prive di interesse quelle alla descrizione con moto continuo della curva logaritmica, della catenaria, e la risoluzione delle equazioni algebriche.



1. *Descrizione dello strumento. — Generalità.* — Un solido regolo rettangolare di acciaio e bronzo AA è scorrevole per mezzo di due robuste ruote B, B sul foglio orizzontale di disegno, da sinistra a destra e viceversa; l'asse delle x è quello descritto da un punto di questo regolo.

Sui due lati, perpendicolari all'asse delle x, di questo rettangolo scorrono due carrelli; quello a destra lo chiameremo *carrello differenziale*, e l'altro, a sinistra *carrello integrale*. Ai carrelli sono connesse rigidamente due punte C, C′ che chiameremo rispettivamente *punta differenziale* e *punta integrale*.

Al carrello integrale è connessa una rotellina di acciaio temperato D, la quale poggia verticalmente sul foglio di disegno sul quale è fortemente premuta mediante un peso E; il piano della rotellina è tenuto, mediante un facile congegno, costantemente nella direzione di una riga di acciaio F, che

congiunge il centro del carrello differenziale col centro del carrello integrale, in maniera, che spostandosi la direzione di questa riga, si sposta quella del piano della rotella D. Così p. es. facendo scorrere sulla sua guida il carrello differenziale, quello integrale resta fisso, ma gira intorno al suo punto di appoggio la rotella D.

Si faccia descrivere alla punta C una curva qualunque disegnata preventivamente sul foglio di disegno, curva di equazione $Q = Q(x)$, in cui Q rappresenti l'ordinata, e si disponga il carrello integrale in una qualunque posizione iniziale. Col muoversi di tutto l'apparecchio verso destra, la rotella D tenderà a rotare conservando il suo piano, e allora sposterà in su (o in giù secondo la sua posizione) il carrello integrale, e questo movimento farà mutare la direzione della riga F, e quindi quella del piano della rotella D.

Questa ripercussione dei movimenti di un congegno sull'altro avverandosi con continuità, la rotella D, e per essa la punta C', descriverà una curva (di cui chiameremo y l'ordinata), la cui tangente è continuamente nella direzione della riga F.

Se prendiamo per unità di misura la proiezione sull'asse delle x, della retta che congiunge il punto che sul carrello integrale corrisponde all'asse verticale su cui è imperniato il piano della rotella D, col punto G del carrello differenziale su cui è imperniata la riga F, il coefficiente angolare della tangente alla curva descritta da C' è dato dalla differenza fra le due ordinate delle curve di C e C'; abbiamo cioè

$$y' = Q - y,$$

ovvero

$$y' + y = Q. \tag{1}$$

Questa è l'equazione differenziale che veniamo dunque a integrare col nostro strumento.

Ma non è la sola: faremo vedere più avanti che, con leggeri mutamenti nella disposizione della rotella D si possono ottenere gli integrali di equazioni differenziali anche più complicate.

L'equazione (1) può considerarsi come il tipo canonico dell'equazione lineare di 1° ordine, perchè, come si sa, la più generale equazione lineare di 1° ordine può sempre ridursi a quel tipo.

Passiamo ora a considerare le varie particolarità che può presentare la curva descritta da C' (*curva integrale*) in rapporto a quelle della curva descritta da C (*curva differenziale*).

Prima di tutto per le due curve gli assi delle x evidentemente coincidono, mentre l'asse delle y della prima curva dista da quello della seconda di una lunghezza uguale alla distanza fra le due punte C e C' quando la

riga F è perpendicolare all'asse dello strumento, cioè parallela all'asse delle x.

La curva integrale ha un massimo o un minimo nei punti in cui le ordinate delle due curve nei punti corrispondenti sono eguali, purchè non coincidano le tangenti delle due curve, nel qual caso la curva integrale ha un flesso a tangente parallela all'asse delle x.

Più generalmente *la curva integrale avrà un flesso nei punti in cui la sua tangente è parallela a quella della curva differenziale nel punto corrispondente.*

Dal maneggio dello strumento tutte queste particolarità appaiono in maniera evidente.

Così anche facendo percorrere a C un arco di curva e indi facendo scorrere per un tratto il carrello G sulla sua guida, senza spostare l'apparecchio, e finalmente proseguendo colla punta C lungo un altro arco di curva, la rotella D cambia direzione, e descrive una curva che fa un angolo con quella descritta sino a quel momento; cioè se è discontinua l'ordinata della curva differenziale sarà discontinua la tangente alla curva integrale.

Se invece è discontinua la tangente alla curva differenziale, ma continua l'ordinata di questa, la direzione del piano della rotella D muta sempre con continuità, e cioè la tangente alla curva integrale resta continua; onde se colla punta C si descrive un arco sino ad un certo punto, e indi mutando bruscamente direzione si torna indietro con tutto l'apparecchio, la punta C′ descriverà una curva con una *cuspide.*

Data una curva differenziale, se ne possono naturalmente costruire infinite curve integrali; la possibilità che c'è di collocare inizialmente il carrello integrale nella posizione che meglio ci piace della guida su cui esso scorre, corrisponde all'arbitrarietà della costante nell'integrale generale dell'equazione differenziale.

Collocando il carrello consecutivamente in varie posizioni iniziali, si possono avere varie curve integrali di una medesima curva differenziale descritta da C.

Ora deve avvenire, ed infatti se ne trova la conferma eseguendo accuratamente un disegno collo strumento, che *le corde degli archi di tutte queste curve integrali, archi limitati da due rette comunque scelte ma perpendicolari all'asse delle x, concorrono in uno stesso punto.*

Ciò dipende dalla proprietà elementare dell'equazione differenziale lineare di 1° ordine, che *fra tre suoi integrali particolari y_1, y_2, y_3, sussiste sempre la relazione* $\frac{y_3 - y_1}{y_2 - y_1} = \text{cost.}$, *cioè il rapporto delle differenze delle ordinate è indipendente dall'ascissa x.*

Giacchè se y_1, y_2 sono due integrali particolari dell'equazione, questa può sempre scriversi

$$\begin{vmatrix} y' & y & 1 \\ y_1' & y_1 & 1 \\ y_2' & y_2 & 1 \end{vmatrix} = 0 \quad ,$$

cioè:

$$\frac{d}{dx}\frac{y-y_1}{y_2-y_1} = 0 .$$

Onde se y_3 è un nuovo integrale particolare, facendo $y = y_3$, si ha appunto la relazione di sopra.

2. *Curva integrale relativa ad una curva chiusa. Descrizione della curva logaritmica.* — La formola per l'integrale generale della equazione (1) è:

$$(2) \qquad \begin{aligned} y &= e^{-x}\left[\int Q e^{x} dx + C\right] \\ &= y_0 + e^{-x}\int_{x_0}^{x} Q e^{x} dx . \end{aligned}$$

Descrivendo più volte colla punta differenziale una curva chiusa, p. es. un cerchio, colla punta integrale si viene a descrivere una curva a *zig-zag* con tante cuspidi a destra e a sinistra, corrispondenti rispettivamente ai punti di contatto a destra e a sinistra delle tangenti alla curva chiusa perpendicolari all'asse delle x.

Conduciamo una retta perpendicolare all'asse delle x e che incontri i varî rami della curva integrale: *è costante la distanza fra i due punti nei quali tale retta incontra due rami consecutivi della curva*; e quindi in particolare *deve essere costante la distanza fra le cuspidi consecutive a destra, e costante quella fra le cuspidi consecutive a sinistra.*

Infatti sieno $P_1 P_2 P_3 \ldots$ i punti in cui la retta incontri i rami consecutivi della curva. Immaginiamo di cominciare a descrivere la curva partendo da P_1 la cui ascissa sia x_0. Dopo che colla punta differenziale avremo girato intorno alla curva, e saremo tornati al punto di partenza, colla punta integrale saremo giunti al punto P_2 di medesima ascissa x_0, e continuando il cammino colla punta differenziale sino a percorrere una seconda volta la curva, colla punta integrale si giungerà al punto P_3 sempre di ascissa x_0, e così di seguito.

Dalla formola (2) appare che la quantità di cui alla fine di ogni cammino si accresce l'ordinata della curva integrale è sempre

$$(3) \qquad e^{-x_0}\int_{x_0}^{x_0} Q e^{x} dx ,$$

dove con $\int_{x_0}^{x_0}$ si intende naturalmente l'integrale ottenuto partendo da un

punto di ascissa x_0 della curva Q, e tornando al medesimo punto *dopo aver girato attorno alla curva.* Ora alla fine di ogni cammino questa quantità (3) è sempre la stessa, e quindi appare la verità di quanto abbiamo asserito.

Qualunque sia x_0, l'integrale della formola (3) ha sempre il medesimo valore, perchè sempre gli stessi, solo disposti in ordine diverso, saranno gli elementi differenziali $Qe^{x}dx$ dei quali quell'integrale si compone; ma il fattore esterno e^{-x_0} è tanto maggiore quanto più è piccola l'ascissa x_0, cioè quanto più il punto iniziale è verso sinistra. Ciò significa che *le distanze costanti di cui si parla nell'enunciato della precedente proposizione, sono crescenti procedendo da destra verso sinistra.*

Si possono coll'apparecchio eseguire dei disegni e trovare infatti verificate tutte queste proprietà.

Poniamo nella formola (2) $Q = a =$ costante; risulta:

$$y = a + Ce^{-x}.$$

Si ha la curva esponenziale formata di un ramo che si avvicina assintoticamente alla retta $y = a$, e sta al disopra o al disotto di questa, secondo la posizione iniziale che abbiamo data al carrello integrale.

Trasportando l'asse delle x nella retta $y = a$ e l'asse delle y in quella retta perpendicolare a questa e che incontra la curva in un punto distante della quantità $+1$ o -1 dalla retta $y = a$, (secondochè la curva si estenda al disopra o al disotto della retta $y = a$) l'equazione della curva prende la forma ridotta

$$y = e^{-x},$$

ovvero

$$y = -e^{-x},$$

e col girare di 180° il foglio di disegno si hanno le equazioni

$$y = -e^{x}$$
$$y = e^{x},$$

mentre collo spostamento dell'asse delle y di una lunghezza eguale ad m si ha da quest'ultima equazione l'altra

$$y = e^{m}e^{x} = Me^{x}.$$

Fissando dunque con un'opportuna vite il carrello differenziale, e indi facendo scorrere lo strumento sulle sue ruote, la punta C′ descriverà una curva cui, con opportuni mutamenti di assi sul foglio di disegno, possiamo sempre immaginare corrispondere una delle precedenti equazioni. Ciò ci servirà in seguito.

Questa curva è *la logaritmica*; il nostro apparecchio può dunque servire in modo semplice come *compasso logaritmico*.

3. *Descrizione della catenaria.* — Disegnata sul foglio di disegno, mediante lo stesso strumento e nel modo detto nel n.° precedente, la curva $y = e^x$, si faccia percorrere tale curva alla punta differenziale. Come si vede dalla formola (2) ponendo $Q = e^x$, la curva integrale sarà quella di equazione

$$y = \tfrac{1}{2} e^x + C e^{-x}, \tag{4}$$

in cui C è una costante positiva o negativa, il cui valore dipende dal valore iniziale che si assume per y, cioè dalla posizione in cui si colloca inizialmente il carrello integrale. Poniamo che si incominci a descrivere colla punta differenziale la curva $Q = e^x$ dal punto di ordinata 1. Se in corrispondenza a tal punto si pone il carrello integrale in un punto di ordinata maggiore, eguale, o minore ad $\frac{1}{2}$, il valore della costante C riuscirà positivo, zero o negativo.

Se C è positivo, l'equazione (4) rappresenta sempre una *catenaria*; infatti trasportando l'origine delle coordinate sull'asse delle x della quantità

$$m = \tfrac{1}{2} \log 2C,$$

cioè ponendo $x = x' + m$, l'equazione (4) diventa

$$y = \tfrac{1}{2} e^m (e^x + e^{-x}) \tag{5}$$

che è la catenaria di parametro $e^m = \sqrt{2C}$.

Se la posizione iniziale della punta integrale ha per ordinata 1, si ha $C = \frac{1}{2}$ e la curva

$$y = \cos h\, x. \tag{6}$$

Se invece ha per ordinata $\frac{1}{2}$ la posizione iniziale della punta integrale, si ha $C = 0$, e la curva

$$y = \tfrac{1}{2} e^x \quad ,$$

cioè la curva integrale è la stessa curva esponenziale donde prendiamo le mosse, solo spostata di una certa quantità verso sinistra.

Se infine la posizione iniziale della punta integrale ha ordinata minore di $\frac{1}{2}$, si ha C negativo, e una curva la cui equazione può, come quella di sopra, ridursi alla forma

$$y = \tfrac{1}{2} e^m (e^x - e^{-x}) \tag{7}$$

che diventa semplicemente

$$y = \operatorname{sen} h\, x \tag{8}$$

quando la predetta posizione iniziale è sull'asse delle x.

Si hanno curve che hanno tutte un flesso nel punto in cui incontrano l'asse delle x.

Il nostro strumento può dunque servire a descrivere con moto continuo la *catenaria*, e le curve che rappresentano l'andamento delle funzioni *seno e coseno iperbolici.*

4. *Risoluzione delle equazioni algebriche.* — Descritta collo stesso strumento e nel modo indicato nel n.° 2 la curva di equazione $y = e^{-x}$, si integri collo strumento questa curva.

Ponendo in (2), $Q = e^{-x}$, si trova

$$y = (x + C)e^{-x}. \tag{9}$$

Integrando nuovamente col medesimo strumento la curva rappresentata da questa equazione, si trova la curva

$$y = (\tfrac{1}{2}x^2 + Cx + C')e^{-x}; \tag{10}$$

e così seguitando, colla successiva integrazione delle curve volta per volta ottenute, si ha una curva la cui ordinata è rappresentata dal prodotto di un polinomio, di un certo grado, per l'esponenziale e^{-x}. I punti nei quali queste curve tagliano l'asse delle x corrispondono evidentemente alle radici reali del polinomio, giacchè l'altro fattore esponenziale non si annulla per nessuna x finita. Si ha così il mezzo di costruire graficamente le radici reali di qualunque equazione algebrica.

Giacchè sia assegnata un'equazione, che per fissare le idee supporremo di 3° grado e sotto la forma

$$\tfrac{1}{6}x^3 + \tfrac{1}{2}Mx^2 + Nx + P = 0.$$

Le successive derivate sono

$$\tfrac{1}{2}x^2 + Mx + N$$
$$x + M.$$

Integriamo prima la curva $y = e^{-x}$ stabilendo le condizioni iniziali in maniera che mentre la punta differenziale poggi sul punto di ordinata 1 (e quindi di ascissa zero), la punta integrale poggi sul punto di ordinata M; indi integriamo la curva così ottenuta colle condizioni iniziali: punta differenziale sul punto di ordinata M, e punta integrale sul punto di ordinata N; infine integriamo ancora la curva ottenuta collocando inizialmente la punta differenziale nel punto di ordinata N e la punta integrale in quello di ordinata P; abbiamo così infine una curva che nelle sue intersezioni coll'asse delle x, dà le radici reali dell'equazione data.

5. *Altre equazioni differenziali che possono integrarsi collo stesso strumento.* — Nello strumento quale lo abbiamo finora adoperato, il piano verticale della rotella D contiene la riga F. Ma sullo strumento da me fatto

costruire esiste un facile congegno, mediante il quale la rotella, pur conservando il suo centro sul piano verticale passante per F, può fissarsi inclinato col suo piano, di un angolo costante α al detto piano verticale, angolo misurabile su di un quadrante graduato fissato al perno verticale H.

Osservando che allora la differenza delle ordinate Q, y dei punti corrispondenti delle due curve, la differenziale e l'integrale, è la tangente trigonometrica di un angolo che è la somma (o la differenza) dell'angolo α e dell'angolo θ che la rotella fa coll'asse delle x, e ponendo

$$\operatorname{tg}\alpha = m \quad , \quad \operatorname{tg}\theta = y' \quad ,$$

si riconosce che l'equazione differenziale che si viene a integrare è in tal caso della forma

$$(11) \qquad y = \frac{m + y'}{my' - 1} + Q \quad , \qquad (m = \text{cost.})$$

che si riduce alla lineare (1) per $m = 0$.

Ma per tali altre equazioni più complicate, e per le applicazioni che vi si potranno riferire, sarà forse necessaria una trattazione speciale.

Chimica. — *Presenza dell'uranio in rocce italiane.* Nota del Socio R. Nasini e di F. Ageno.

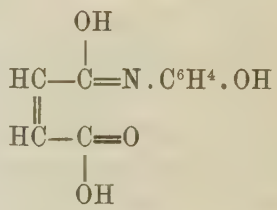
Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Derivati maleinici e fumarici di p-amminofenoli* [1]. Nota del Corrispondente Arnaldo Piutti.

Parte sperimentale [2].

A) **Acidi ammici.**

a) Acido p-ossifenilmaleinammico



Preparazione. — Mescolando, anche all'oscuro, soluzioni acetoniche di p-amminofenolo, ottenuto scomponendo il suo cloridrato coi carbonati o coi

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto chimico-farmaceutico della R. Università di Napoli.

[2] La parte generale venne già pubblicata nel vol. XVII dei Rendiconti, pag. 635, Serie V.

bicarbonati alcalini, e di anidride maleica, si ottiene questo acido sempre colorato in bruno e mai di un bel giallo canarino come i corrispondenti derivati alchilici. Per ottenerlo tale bisogna procedere nel modo seguente:

La quantità che corrisponde ad un peso molecolare di anidride maleica (gr. 5) si scioglie nel benzolo anidro, in cui rimane indisciolto un po' di acido che accompagna quasi sempre l'anidride e la soluzione si filtra rapidamente in altra di solfito di p-amminofenolo (gr. 5-6), preparato di fresco per azione del solfito sodico sul cloridrato. Non occorre che tutto il solfito sia disciolto nell'acetone, poichè bisognerebbe a questo scopo impiegare una quantità eccessiva del solvente; anche se esso si trova in massima parte sospeso nella soluzione benzol-acetonica, finisce di sciogliersi colla prolungata ebollizione a ricadere e colla distillazione successiva al terzo, si ottiene un liquido limpido, colorato in giallo bruno, da cui col raffreddamento si depone l'acido maleinammico sotto forma di croste mammellonari o di rosette gialle pesanti, che si seccano nel vuoto e si conservano all'oscuro.

Proprietà. — Insolubile nell'acqua; pochissimo solubile, quasi insolubile nell'etere e nel benzolo; discretamente solubile, specialmente a caldo, nell'etere acetico, acetone e nell'alcool, da cui per evaporazione spontanea si depone in croste gialle, costituite da fini aghi, che fondono a 182°. Aggiungendo acqua calda alla soluzione alcoolica pure riscaldata, l'acido si depone col raffreddamento in prismetti giallo-verdastri, che imbruniscono alla luce. La soluzione acquoso-alcoolica trattata con qualche goccia di cloruro ferrico non dà, nè subito nè dopo molto tempo, alcuna colorazione.

Analisi:

I. Sostanza: gr. 0,2497; H^2O gr. 0,105; CO^2 = gr. 0,5301.

II. Sostanza: gr. 0,2048; trattata col metodo Kjeldahl fornì una quantità di NH^3 equivalente a cm^3 9,60 di Na OH $\frac{N}{10}$ = mgr. 13,44 di N.

III. Sostanza: gr. 0,2139; NH^3 equivalente a cm^3 11,1 di Na OH $\frac{N}{10}$ = = mgr. 15,54 di N. Da cui in 100 parti:

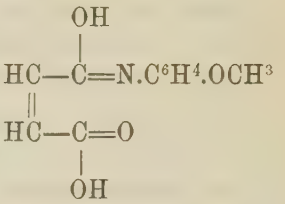
	Trovato			Calcolato per $C^{10}H^9NO^4$
	I	II	III	
C	57,89	—	—	57,97
H	4,67	—	—	4,35
N	—	6,56	6,70	6,76

Determinazione acidimetrica. — Si adopera come indicatore la fenolftaleina, ma anche con questa non si coglie esattamente il momento in cui avviene il cambiamento di colore.

Sostanza: gr. 0,2145; NaOH $\frac{N}{10}$ cm³ 10,8 = mgr. 43,2 di NaOH, da cui:

	Trovato	Calcolato
Equivalente di neutralizzazione . . .	198,6	207

b) Acido p-metossifenilmaleinammico



Preparazione. — Si depone, dopo qualche istante, sotto forma di un precipitato giallo-cromo, mescolando le soluzioni benzoliche di molecole uguali di anidride maleica (gr. 10, sciolti in gr. 100 di benzolo anidro) ed anisidina (gr. 12,55, sciolta in 150 gr. di benzolo anidro). Si nota un forte aumento di temperatura e durante l'aggiunta della soluzione benzolica dell'anidride in quella dell'amminofenolo si sviluppa una colorazione aranciata, che in breve scompare alla formazione del precipitato giallo. Questo si raccoglie alla pompa, si lava più volte con benzolo anidro e si scalda dai 60° ai 70°, sino a che non perde di peso. Rendimento 98,6 %.

Proprietà. — Insolubile nel benzolo anche all'ebollizione, si scioglie a caldo nell'alcool da cui cristallizza in piccoli aghi giallo-canarino, dicroici, splendenti o in lunghi prismi gialli dotati di pleocroismo giallo-verdastro poco deciso, aventi una estinzione obbliqua con angolo di circa 10°. Fondono dai 180° ai 181° in un liquido giallo da cui si sviluppano bolle gasose. Le soluzioni acquose forniscono col cloruro ferrico da principio una colorazione giallo-bruna che diventa a poco a poco violetta.

Analisi:

I. Gr. 0,2342 di sostanza, fornirono gr. 0,1068 di H^2O e gr. 0,5162 di CO^2.

II. Gr. 0,1992 dettero, col metodo Kjeldahl una quantità di NH^3 corrispondente a cm³ 9,05 di NaOH $\frac{N}{10}$ = mgr. 12,67 di N.

Ossia in 100 parti:

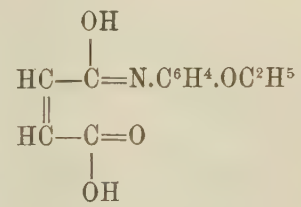
	Trovato		Calcolato per $C^{11}H^{11}NO^4$
	I	II	
C	60,11	—	59,73
H	5,10	—	4,98
N	—	6,36	6,34

Determinazione acidimetrica. — Coll'indicatore fenolftalina: gr. 0,1931 di sostanza, richiesero 9,0 cm^3 di $NaOH\ \frac{N}{10}$, corrispondente a gr. 0,036 di NaOH.

Da cui:

	Trovato	Calcolato
Equivalente di neutralizzazione . . .	214,5	221

c) Acido p-etossifenilmaleinammico



Preparazione. — Si ottiene come l'acido precedente, con notevole sviluppo di calore, mescolando soluzioni benzoliche di uguali molecole dei componenti. Con gr. 10 di anidride maleica sciolta in 80 gr. di benzolo anidro e gr. 14,1 di fenetidina disciolta in 150 gr. di benzolo, si ottengono gr. 23.7 di prodotto, cioè il 98,3 % della quantità teorica. Questo prodotto, ripetutamente lavato con benzolo, fonde dai 181° ai 182° imbrunendo, ma piccole quantità d'impurezze ne abbassano notevolmente il punto di fusione.

Proprietà. — Insolubile nel benzolo e nell'acqua, poco solubile nell'etere; si scioglie bene a caldo nell'alcool, da cui cristallizza col raffreddamento in aghi gialli, sottilissimi, aggruppati a sfere, che occupano tutto il liquido per modo che si può capovolgere il bicchiere senza che fuoriesca. Può anche cristallizzare in lunghi prismi di un giallo-canarino, aggruppati a ciuffi, se la soluzione alcoolica si raffredda molto lentamente sotto una campana. Questi cristalli presentano un pleocroismo poco sensibile, estinzione inclinata formante un angolo di 19°-20°, uscita di una bissettrice con angolo degli assi ottici piuttosto grande. È ugualmente solubile nell'acetone, specie a caldo, e cristallizza da esso in mammelloni gialli formati da sottili aghi. La soluzione alcoolica dà col percloruro di ferro una colorazione giallo-bruna che a poco a poco diventa violetta, sino ad assumere una colorazione violetta intensa.

Analisi:

I. Sostanza: gr. 0,2298; CO^2 = gr. 0,5205 ; H^2O = gr. 0,1126.

II. Sostanza: gr. 0,2291; CO^2 = gr. 0,5149 ; H^2O = gr. 0,1184.

III. Determinazione dell'azoto col metodo Kjeldahl: sostanza gr. 0,2022. Iposolfito $\frac{N}{14}$ corrispondente all'eccesso di H^2SO^4 $\frac{N}{7}$ non saturato dall'NH^3 svolta dalla sostanza = cm^3 11,9 corrispondente a mgr. 11,9 di N.

Ossia in 100 parti:

	Trovato			Calcolato per $C^{12}H^{13}NO^4$
	I	II	III	
C	61,33	61,29	—	61,23
H	5,44	5,78	—	5,54
N	—	—	5,88	5,96

Determinazione acidimetrica. — Si esegue sciogliendo l'acido nell'alcol puro ed allungando con acqua sino ad incipiente intorbidamento. Indicatore fenolftaleina.

Sostanza: gr. 0,207; $NaOH \frac{N}{5}$ cm^3 4,65 = gr. 0,0372 di NaOH.

Da cui:

	Trovato	Calcolato
Equivalente di neutralizzazione . . .	222,5	235

Azione del calore sulla soluzione alcoolica.

Facendo bollire a ricadere, anche per diverse ore, la soluzione di questo acido (p. 4) nell'alcool a 96° (p. 100), dalla soluzione piuttosto bruna, con successive concentrazioni, si ottiene quasi tutto l'acido inalterato. Se invece la soluzione alcoolica si scalda in autoclave dai 140° ai 150°, per 5-6 ore, dal liquido, non molto colorato, si ricava il 10-12 % di una sostanza cristallizzata in minuti aghi bianchi, che fonde a 225° e che, mediante l'analisi, il peso molecolare ed il confronto con altra preparata direttamente per azione del calore sul fumarato acido di fenetidina, venne riconosciuta per:

p-etossifenilfumardiammide: $\begin{matrix} HC.CONH.C^6H^4.OC^2H^5 \\ \| \\ H^5C^2O.H^4C^6.OC.CH \end{matrix}$

Infatti:

I. Gr. 0,1940 di sostanza fornirono gr. 0,485 di CO^2 e gr. 0,108 di H^2O.

II. Gr. 140 di sostanza scomposta col metodo di Dumas fornirono cm^3 9,4 di N a 16° e 768 mm., ossia a 0° e 760 mm. cm^3 8,97 corrispondenti a mgr. 11,217 di azoto.

Ossia in 100 parti:

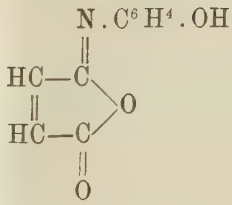
	Trovato		Calcolato per $C^{20}H^{22}N^2O^4$
	I	II	
C	68,18	—	67,80
H	6,18	—	6,22
N	—	8,01	7,96

Lo studio di questa diammide è rimandata al capitolo delle diammidi.

B) Immidi.

Asimmetriche.

p-ossifenilmaleinimmide



Preparazione. — L'acido p-ossifenilmaleinammico, seccato a 100°, si addiziona con venti volte il suo peso di acetone anidro e sette volte il peso di cloruro di acetile e la miscela si scalda a ricadere a b. m., sino a che tutto è disciolto. Quindi nello stesso recipiente, mantenuto caldo, si fa passare una corrente di aria secca, sino a che, allontanati l'acetone, l'eccesso del cloruro di acetile ed i prodotti secondarî volatili che si formano nella reazione, ciò che richiede qualche ora, rimane un residuo bruno, cristallino, il quale disciolto a ricadere in poco alcool, depone col raffreddamento un prodotto gialletto che ricristallizzato un paio di volte dall'alcool si ottiene perfettamente bianco.

Proprietà. — Questa immide è quasi insolubile nell'acqua, tanto fredda che bollente, poco solubile nell'alcool freddo, molto nel bollente, da cui si depone col raffreddamento in cristallini aghiformi, riuniti a ciuffi o a rosette, che fondono dai 154° ai 155°.

Allungando la soluzione con acqua bollente non si intorbida, ma a freddo l'immide si depone in prismetti bianchi pesanti. Nell'etere freddo è poco solubile, un po' di più nel caldo: per lenta evaporazione del solvente rimane sotto forma di prismetti bianchi opachi. In modo analogo si comporta col tetracloruro e col solfuro di carbonio. Nel benzolo, etere acetico, acetone e cloroformio è invece molto solubile anche a freddo, specie in questi due ultimi solventi.

Analisi:

Determinazione dell'azoto (metodo di Kjeldahl). — Sostanza: gr. 0,2134; $H^2SO^4 \frac{N}{10}$ neutralizzato dall'ammoniaca sviluppata: cm^3 11,3 = mgr. 15,82 di azoto.

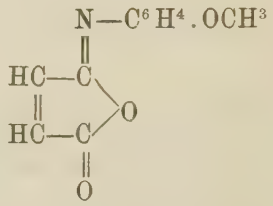
Ossia in 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C^{10}H^7NO^3$
N	741	7,40

Determinazione del peso molecolare (Metodo crioscopico; solvente : acido acetico, costante = 39).

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbass. term.	Peso molecolare	
			trovato	calcolato
1,0187	0°,195	0,1914	203,7	189
1,3387	0°,260	0,1942	200,8	—

p-metossifenilmaleinimmide



Preparazione. — Gr. 5 di acido p-metossifenilmaleinammico secco si mantengono a b. m. a riflusso con gr. 36 di acetone e gr. 15 di cloruro di acetile sino a che la soluzione è completa: quindi scaldando a leggero calore in corrente di aria secca, si eliminano il solvente, i reagenti, ed i prodotti secondarî. Rimane così un residuo cristallino, colorato in verde.-scuro, che raccolto alla pompa e lavato con poco alcool, diventa perfettameute bianco.

Proprietà. — Insolubile o quasi nell'acqua fredda e bollente, poco solubile nell'alcool freddo, molto nel bollente, da cui col raffreddamento si rapprende in una massa di cristalli incolori, tubulari allungati, con estinzione retta. Aggiungendo alla soluzione alcoolica acqua bollente sino a che incomincia l'intorbidamento, l'immide si depone in una massa di piccoli aghi, fusibili a 145°-146°. Nell'etere è poco solubile a freddo, un po' più a caldo; egualmente si comporta col tetracloruro e col solfuro di carbonio, dai quali cristallizza in aghetti. Nel benzolo, etere acetico, acetone e cloroformio è solubilissimo anche a freddo e cristallizza da essi, in generale, meglio della immide precedente.

Analisi:

Determinazione dell'azoto (Metodo Kjeldahl). — Sostanza: gr. 0,2490; H^2SO^4 $\frac{N}{10}$ neutralizzato dall'ammoniaca prodotta: cm^3 12,1 = mgr. 16,94.

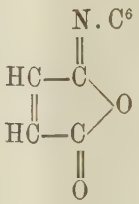
Ossia in 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C^{11}H^9NO^3$
N	6,78	6,89

Determinazione del peso molecolare (Metodo crioscopico). — Solvente acido acetico, costante = 39.

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbass. term.	Peso molecolare	
			Trovato	Calcolato
1,088	0°,205	0,1849	210,9	203

p-etossifenilmaleinimmide



Preparazione. — L'acido p-etossifenilmaleinammico, ben polverato e secco, si fa bollire a ricadere a b. m. con 15 volte il suo peso di acetone e 5 volte il peso di cloruro di acetile. Esso si scioglie a caldo nella miscela con colorito giallo, che alla fine dell'operazione tende al bruno. Se la soluzione si lascia a sè per qualche ora, diventa verde e per trasparenza di un bel rosso rubino: conviene perciò, non appena cessato il riscaldamento, eliminare i prodotti volatili con aria calda e secca, e lasciare poi per qualche tempo il residuo sulla calce viva nel vuoto. Si ottiene così un prodotto cristallino appena colorato in gialletto, che lavato con alcool freddo e raccolto alla pompa, cristallizza dall'alcool bollente in aghetti bianchissimi. Il rendimento è di circa il 95 % della quantità teorica.

Sostituendo l'ossicloruro di fosforo al cloruro di acetile si ha un rendimento di appena il 60 %, poichè l'acido p-etossifenilmaleinammico anidrizzandosi a temperatura più alta dà luogo a formazione di prodotti secondarî fortemente colorati. Ad ogni modo, anche in questo caso l'immide ottenuta ha gli stessi caratteri e la stessa composizione di quella preparata mediante il cloruro di acetile.

Proprietà. — Si presenta in cristalli incolori, allungati, tubulari, con estinzione retta. Con i solventi si comporta presso a poco come le due immidi precedenti. Un po' più solubile nell'acqua bollente; poco solubile nell'alcool freddo; molto nel caldo, da cui cristallizza in aghi di aspetto sericeo; nel solfuro e nel tetracloruro di carbonio è anche poco solubile a freddo; più solubile a caldo, dalle quali soluzioni cristallizza in sfere composte da sottilissimi aghi. Si scioglie abbastanza nell'etere; moltissimo nell'acetone, benzolo, etere acetico e cloroformio. Fonde a 127°.

Analisi:

Anche in questa immide le determinazioni di carbonio dettero risultati sempre inferiori al calcolato (C = 36,66, 56,89, 56,93, 56,08, 56,62); mentre per l'idrogeno (H = 4,59, 5,00, 5,05, 5,07, 5,23) erano invece soddisfacenti.

Quantunque il modo di formazione da una sostanza analizzata e le proprietà non lasciassero dubbî sulla sua composizione, pure ho voluto (avendone di essa più grande quantità delle precedenti) sottoporla all'idrogenazione, nella quale avrebbe dovuto dare il derivato succinico, da me alcuni anni fa descritto (1). Gr. 3 d'immide vennero perciò sciolti nell'alcool acquoso e addizionato con 20-25 volte il peso di amalgama di sodio al 5 %. Dopo due giorni il liquido alcalino venne precipitato con acido cloridrico e il deposito cristallino ottenuto, sciolto nell'alcool bollente e addizionato con acqua calda sino a intorbidamento, fornì larghe lamine splendenti di acido p-etossifenilsuccinammico, fusibile a 160°-161°, di cui gr. 0,258 fornirono nell'analisi gr. 0,1490 di H^2O e gr. 0,5750 di CO^2.

	Trovato	Calcolato per $C^{12}H^{15}NO^4$
C	60,77	61,18
H	6,45	6,33

Dalle acque madri dell'acido, concentrate a b. m. e seccate nel vuoto, l'alcool estrae l'immide p-etossifenilsuccinammica, che cristallizza dall'alcool in prismi fusibili dai 154° ai 155°, formata evidentemente per disidratazione dell'acido ottenuto (2).

Determinazione acidimetrica. — Gr. 0,8315 di sostanza richiesero per la saturazione c. c. 36 di $NaOH\,\frac{N}{10}$, corrisp. a mgr. 144 di NaOH (indic. tornasole).

	Trovato	Calcolato
Coefficiente di neutralizzazione . . .	231	237

Determinazione dell'azoto (Metodo Kjeldahl). — Gr. 0,211 di sostanza dettero l'NH^3 necessaria a saturare c.c. 9,2 di $H^2SO^4\,\frac{N}{10}$, corrispondente a mgr. 12,91 di azoto.

Trovato	Calcolato per $C^{12}H^{11}NO^3$
6,11	6,45

Determinazione del peso molecolare (Metodo crioscopico, solvente : acido acetico, costante = 39).

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbass. term.	Peso molecolare	
			Trovato	Calcolato
1,0805	0°,19	0°,1759	221,8	217
1,2105	0°,36	0°,1714	227,5	—

(1) Gazz. Chim. XXV, p. II, pag. 515.
(2) V. loc. cit. pag. 513.

Determinazione acidimetrica. — Gr. 0,269 di ac. p-etossifenilmaleinammico richiesero per la esatta neutralizzazione c.c. 12,4 di $NaOH \frac{N}{10}$, corrispondente a mgr. 49,6 di NaOH.

	Trovato	Calcolato
Coefficiente di neutralizzazione . . .	217	217

Azione degli alcali. — Non si scioglie nel carbonato sodico; nella soda acquosa si scioglie solo lentamente e l'acido cloridrico diluito precipita dalle soluzioni l'acido p-etossifenilmaleinammico da prima quasi bianco, ma che rapidamente diventa giallo. La soda alcoolica scioglie l'immide con colorito violetto intenso, che dopo poco scompare, precipitandosi il sale sodico dell'acido corrispondente all'immide. Per aggiunta di acido cloridrico alla soluzione alcoolica questa si colora in giallo e diluendo con acqua precipita l'acido p-etossifenilmaleinammico.

Azione degli acidi concentrati. — Scaldando l'immide con 50 volte il peso di acido cloridrico concentrato in tubo chiuso per un paio di ore a 150°, si ottiene un liquido giallo bruno che svaporato a b. m. cede all'acqua fredda del cloridrato di p-ammidofenolo che si riconosce scomponendolo con carbonato sodico e determinando punto di fusione e caratteri. La porzione insolubile nell'acqua fredda, cristallizzata dalla bollente, è costituita da acido fumarico sublimabile a 200° e che dà coll'idrato di bario il caratteristico fumarato.

Azione dell'etilato sodico. — All'etilato sodico preparato aggiungendo alcool assoluto al sodio polverizzato nello xilolo anidro, vennero aggiunti gr. 0,77 d'immide, agitato il tutto per due ore, indi precipitato con etere anidro, raccolto e lavato il prodotto nell'apparecchio altrove da me descritto (1). Si presentava di color violetto roseo, alquanto solubile nell'alcool assoluto con colorazione violetta.

Analisi:

I. Gr. 0,1808 di sostanza fornirono (col metodo Kjeldahl) l'NH^3 necessaria a saturare c.c. 5,6 di $H^2SO^4 \frac{N}{10}$, ossia mgr. 7,86 di azoto.

II. Gr. 0,2301 di sostanza dettero l'NH^3 occorrente a saturare c.c. 7,7 di $H^2SO^4 \frac{N}{10}$, ossia mgr. 10,81 di azoto.

III. Gr. 0,2411 di sostanza, dettero gr. 0,5191 di CO^2 e gr. 0,1199 di H^2O.

	Trovato			Calcolato per $C^{14}H^{16}NO^4Na$
	I	I	III	
C	—	—	58,72	58,94
H	—	—	5,52	5,61
N	4,34	4,69	—	4,91

(1) V. Gazz. Chim., vol. XXXVI, p. II (1906), pag. 725.

Trattando con la quantità calcolata di acido solforico il prodotto ottenuto per azione dell'etilato sodico, si ebbe una polvere rosso-bruna, che dette all'analisi i seguenti risultati:

I. Gr. 0,2210 di sostanza dettero (col metodo Kjeldahl) l' NH^3 corrispondente a mgr. 11,37 di azoto.

II. Gr. 0,2241 di sostanza dettero gr. 0,5224 di CO^2 e gr. 0,1270 di H^2O.

	Trovato		Calcolato per $C^{14}H^{17}NO^4$
	I	II	
C	—	63,57	63,87
H	—	6,33	6,46
N	5,14	—	5,32

b) **Immidi simmetriche.**

p-ossifenilmaleinimmide $\begin{matrix} HC—CO \\ \| \\ HC—CO \end{matrix}\!\!>\!N.C^6H^4.OH$

Per quanti tentativi siano stati fatti per ottenere cogli indicati metodi questo derivato del p-amminofenolo, esso non si è potuto preparare. Si sono ottenuti invece i derivati alchilici seguenti:

p-metossifenilmaleinimmide $\begin{matrix} HC.CO \\ \| \\ HC.CO \end{matrix}\!\!>\!N.C^6H^4.OCH^3$

Preparazione. — Si è preparata per azione dell'anidride fosforica sull'acido p-metossifenilmaleinammico sciolto in toluolo. Gr. uno dell'acido con gr. 6 di anidride fosforica e gr. 33 di toluolo secco si mantengono alla ebollizione, a ricadere, per circa tre ore. Il liquido separato per filtrazione vien distillato per scacciare il solvente ed il residuo, per cristallizzare dall'acetone e poi dall'etere, dà una sostanza gialla fusibile a 138°, ma che per ulteriore purificazione fonde invece a 148°,5.

Proprietà. — Si presenta in forma di aghetti sottilissimi e assai leggieri; accanto a questi però si trovano anche squammette di colore biancastro che fondono ad una temperatura un po' più bassa, 145°-146°, che corrisponde alla temperatura di fusione dell'immide p-metossifenilmaleica bianca, precedentemente descritta. Separati meccanicamente gli aghetti gialli, se ne determina il peso molecolare col metodo crioscopico, in soluzione di acido acetico:

Concentr.	Abbass. term.	Coeff. di abbass.	P. M. trovato	Calcolato per $C^{11}H^9O^3N$
0,613	0°12	0,1957	199,3	203,08

p-etossifenilmaleinimmide $\begin{matrix} HC.CO \\ \| \\ HC.CO \end{matrix}\!\!>\!N.C^6H^4.OC^2H^5$

Preparazione. — Si ottiene tanto per sublimazione dell'acido ammico corrrispondente quanto per azione su di esso dell'anidride fosforica. Nel primo caso si operò in corrente di anidride carbonica secca per evitare resinificazioni, e la sublimazione cominciò a circa 145°. Il riscaldamento fu mantenuto per lungo tempo a 170°-180° e si ottenne un rendimento di gr. 0,25 a 0,45 di immide gialla sublimata per ogni grammo di acido. La stessa sostanza gialla col punto di fusione 134°-135° si ottiene anche per trattamento dell'acido ammico in soluzione di toluolo con anidride fosforica, scaldando a lungo a b. m. Essa cristallizza per concentrazione della soluzione toluolica, liberata dall'acido ammico che non ha reagito, mediantesoluzione acquosa di carbonato sodico.

Proprietà. — Si presenta in aghetti gialli fusibili a 134°-135°. Esaminati al microscopio polarizzante tanto i cristalli ottenuti dall'immide sublimata, quanto quelli avuti per cristallizzazione dall'acido acetico dell'immide preparata per azione dell'anidride fosforica sull'acido ammico, presentano gli stessi caratteri. Sono tubulari o prismatici fortemente allungati con estinzione retta rispetto alla direzione d'allungamento, mostrano un intenso pleocroismo giallo-canarino, scuro nella direzione normale a quella d'allungamento e giallo-chiarissimo, quasi incoloro, nell'altra. È molto solubile nell'acido acetico, nell'etere, cloroformio, benzolo, xilolo ed etere acetico. Le soluzioni sono colorate in giallo e per lenta evaporazione abbandonano l'immide in cristalli gialli. Si scioglie a stento nell'idrato potassico acquoso od alcoolico, più facilmente a caldo, dando soluzioni pressochè incolori, dalle quali, mediante acido cloridrico, precipita l'acido ammico col punto di fusione 178°. Coll'etilato sodico si comporta diversamente dall'immide bianca, assumendo colorazione rossa poco intensa e sciogliendosi, dopo lunga agitazione, in un liquido giallo.

Analisi elementare:

I. Gr. 0,1844 di sostanza dettero gr. 0,4453 di CO^2 e gr. 0,0895 di H^2O.
II. Gr. 0,1858 di sostanza dettero c.c. 10,0 di azoto alla pressione di 760 mm. ed alla temperatura di 16°, cioè mgr. 11,97 di azoto.

	Trovato		Calcolato per $C^{12}H^{11}NO^3$
	I	II	
C	65,86	—	63,32
H	5,30	—	5,43
N	—	6,44	6,25

Determinazione del peso molecolare. — Fu eseguita in soluzione di acido acetico.

	Concentr.	Abbass. term.	Coeff. di abbass.	P. M. trovato	P. M. calc.
I.	0,6731	0°,115	0,1708	228,3) media	217
II.	1,495	0°,263	0,1760	221,6) 225	

C) **Diammidi.**

p-ossifenilfumardiammide

$$\begin{array}{l} HC.CO.NH\cdot C^6H^4.OH \\ \| \\ HO.H^4C^6.HN.OC.CH \end{array}$$

a) *Forma bianca*

Per prolungato riscaldamento intorno a 200° del fumarato acido di p-amminofenolo, in corrente di anidride carbonica, si ottiene una massa da cui per purificazione dall'alcool si ricava una sostanza bianchiccia che riscaldata imbrunisce verso 220° senza fondere nemmeno a 250°. Cristallizzata dall'acido acetico si separa nella forma gialla. L'analisi della sostanza bianca dà risultati corrispondenti alla formola della diammide p-ossifenilfumarica.

Analisi:

I. Gr. 0,2536 di sostanza dettero gr. 0,5999 di CO^2 e gr. 0,1060 di H^2O.

II. Gr. 0,1684 di sostanza trattati, col metodo Kjeldahl, dettero tanta ammoniaca da saturare c.c. 11,4 di H^2SO^4 $\frac{N}{10}$.

	Trovato		Calcolato per $C^{16}H^{14}N^2O^4$
	I	II	
C	64,52	—	64,38
H	4,67	—	4,74
N	—	9,47	9,41

b) *Forma gialla.*

Venne ottenuta sciogliendo l'immide bianca nell'acido acetico e lasciandola cristallizzare da questo solvente. Presenta tutte le proprietà della corrispondente immide bianca, differendone solo per il colore.

p-metossifenilfumardiammide

$$\begin{array}{l} HC.CO.NH.C^6H^4.OCH^3 \\ \| \\ H^3CO.H^4C^6.HN.OC.CH \end{array}$$

a) *Forma bianca.*

Riscaldando in corrente di anidride carbonica il fumarato neutro di p-anisidina per più ore intorno a 200° sino a quasi completa fusione della massa, si ottiene un prodotto appena colorato che, ripreso con alcool, lascia indisciolta una sostanza biancastra. Questa, sciolta in molto alcool a ricadere, depone per raffreddamento una polvere bianca fusibile a 215°-216°.

La stessa diammide col punto di fusione 215°-216° fu ottenuta per azione a caldo dell'anidride maleica sulla p-anisidina senza solvente. Scal-

dando anidride maleica e p-anisidina nel rapporto di una molecola della prima per due della seconda, alla temperatura di circa 150° e per la durata di tre ore, si potè notare uno sviluppo di acqua nello stesso tempo che la massa si colorava in bruno. Ripresa questa con alcool, si ebbe la diammide bianca cristallina, fusibile a 216°.

Fu sperimentata anche l'azione del cloruro di fumarile sulla p-anisidina allo scopo di ottenere un prodotto corrispondente a quello sopra descritto o di arrivare contemporaneamente all'acido fumarammico, ma colle reazioni fatte non fu possibile averlo; si ottenne invece una piccola quantità dell'acido maleinammico corrispondente e sostanze gialle che presentavano talvolta un peso molecolare superiore a quello delle diammidi. La diammide, fusibile a 215°-216°, si mostra insolubile nell'acqua, quasi insolubile in etere ed in benzolo; poco solubile in alcool e cloroformio; facilmente solubile in acido acetico, dalle cui soluzioni, come pure da quelle di altri acidi grassi (propionico, butirrico, valerianico), si separa colorata in giallo, ma collo stesso punto di fusione e con la stessa solubilità della bianca. Tutte e due per azione a caldo di idrati alcalini liberano p-anisidina, ed analizzati dànno gli stessi risultati, corrispondenti alla formola della diammide p-metossifenilfumarica.

La diammide bianca, ottenuta per fusione dell'anidride maleica, coll'anisidina si presenta in tavolette esili, molto allungate, con splendore setaceo ed estinzione retta.

Analisi:

I. Gr. 0,1606 di sostanza dettero gr. 0,3906 di CO^2 e gr. 0,0844 di H^2O.
II. Gr. 0,2704 di sostanza, trattati col metodo di Kjeldahl, dettero tanta ammoniaca da saturare c.c. 23,10 di $H^2SO^4 \frac{N}{14}$, corrispondenti a mgr. 23,1 di azoto.

	Trovato		Calcolato per $C^{18}H^{18}N^2O^4$
	I	II	
C	66,31	—	66,20
H	5,83	—	5,57
N	—	8,54	8,60

b) *Forma gialla.*

Si ottiene, come già si è accennato, per cristallizzazione dalle soluzioni della forma bianca negli acidi della serie grassa. Fonde alla stessa temperatura della bianca e ne differisce solo per il colore e per l'aspetto. Sembra infatti amorfa, ed anche al microscopio non si risolve in cristalli.

p-etossifenilfumardiammide

$$\begin{matrix} HC.CO.NH.C^6H^4OC^2H^5 \\ \| \\ H^5C^2O.H^4C^6.HN.OC.CH \end{matrix}$$

a) *Forma bianca.*

Analogamente alla precedente, la diammide p-etossifenilfumarica fu ottenuta tanto per riscaldamento del fumarato neutro, che per riscaldamento dell'anidride maleica con la p-fenetedina. Riscaldando in corrente di anidride carbonica il fumarato neutro di p-anisidina per più ore, alla temperatura di circa 150°, si osserva svolgimento di vapor d'acqua e rimane una massa un po' colorata che viene trattata a ricadere con poco alcool per asportare la massima parte delle sostanze resinose. Il prodotto, purificato per cristallizzazione dall'alcool bollente, si presenta sotto forma di una polvere bianca microcristallina fusibile a 223°. Il rendimento è del 60 %. La stessa diammide si ottiene scaldando l'anidride maleica e la p-fenetidina alla temperatura di 185°-200°, come pure scaldando in autoclave a circa 150° per quattro ore l'ac. p-etossifenilmaleinammico sciolto in alcool assoluto.

Presenta un aspetto terroso, ed al microscopio si risolve in una quantità di aghetti incolori ad estinzione retta. È insolubile in acqua ed etere, un po' solubile in alcool a caldo, nel benzolo e nel cloroformio; si scioglie molto facilmente in acido acetico colorando la soluzione in giallo-scuro. Da quest'ultima soluzione si separano piccolissime squamette gialle che hanno lo stesso punto di fusione della sostanza bianca e la stessa trasformazione avviene usando gli omologhi superiori dell'acido acetico, come pure triturando la diammide bianca in un mortaio; occorre qualche tempo perchè si manifesti il color giallo.

Analisi:

I. Gr. 0,2152 di sostanza dettero gr. 0,5314 di CO^2 e gr. 0,1174 di H^2O.

II. Gr. 0,2154 di sostanza, trattati col metodo Kjeldahl, diedero tanta ammoniaca da saturare c.c. 16,9 di H^2SO^4 $\frac{N}{14}$, corrispondenti a mgr. 16,9 di azoto.

	Trovato		Calcolato per $C^{20}H^{22}N^2O^4$
	I	II	
C	67,35	—	67,74
H	6,10	—	6,27
N	—	7,67	7,93

b) *Forma gialla.*

La diammide gialla si ha ogni qualvolta si cristallizza la bianca sopra descritta dall'acido acetico o dai suoi omologhi. Fonde alla stessa temperatura della bianca e ne differisce soltanto per il colore e per l'aspetto, presentandosi in tavolette gialle a contorno irregolare e seghettato con vivo pleocroismo dall'incoloro al giallo-canarino.

Il cloruro di fumarile agisce sulla p-fenetidina in modo perfettamente analogo a quello già indicato per la p-anisidina.

Chimica. — *Ricerche sull'elio.* Memoria del Corrispondente A. Piutti.

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle Memorie.

Chimica. — *Sulla presenza dell'elio in minerali di recente formazione.* Nota del Corrispondente A. Piutti.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica-fisica. — *Ricerche chimico-fisiche sulla lente cristallina* (1). Nota del Corrispondente Filippo Bottazzi e di Noé Scalinci.

XI. — Imbibizione della lente in acqua a diverse temperature, in acidi e in alcali.

Continuando le nostre ricerche sull'imbibizione della lente, abbiamo ora indagato l'influenza che su essa esercitano acidi diversi e, per ora, una sola base, la soda caustica, a diverse concentrazioni.

Abbiamo sempre adoperato lenti di cane, preparate nel modo detto nelle nostre precedenti Note. Il metodo d'indagine fu pure lo stesso, cioè quello delle pesate di precisione delle lente immersa nelle varie soluzioni, a intervalli noti.

Le cause d'errore, che nelle presenti ricerche possono render conto di qualche irregolarità nei risultati, sono le seguenti:

Le lenti hanno peso e volume, e quindi superficie, diversi a seconda della mole dell'animale (non è possibile lavorare sempre sopra lenti di cani dello stesso peso, in ricerche così numerose). Ora noi avevamo già avvertito (2) e Quagliariello (3) ha messo in chiaro l'influenza che la grandezza della superficie esercita sopra i processi che si svolgono nella lente cristallina. Ne segue che talora noi confrontiamo resultati, appartenenti a una stessa serie di ricerche, che, per esser stati ottenuti con lenti di peso diverso, non sarebbero fra loro confrontabili; che talora troviamo differenze o somiglianze, la cui causa sta nella differenza o eguaglianza di peso delle lenti rispettive. La temperatura esercita notevole influenza sui processi di imbibizione. Molte delle indagini precedenti sono state da noi fatte a temperatura costante. Ma per queste, circa l'azione degli acidi e degli alcali, che sarebbero state assai numerose, credemmo di fare a meno di tenere i vasi, contenenti i cristallini, nel termostato, al fine di rendere così più agevole e breve l'operazione delle successive pesate. Considerando però che la temperatura dell'ambiente in

(1) Dal Laboratorio di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

(2) Ved. Nota III, pag. 448-449. Questi Rendic., xvii, 8 nov. 1908.

(3) Questi Rendic., xviii, 17 ottobre 1909.

qualche mese dell'anno (febbraio) fu di 11°-13° C e in altri mesi (giugno-luglio) di 25°-26° C, e che tanta differenza di temperatura non può non modificare i resultati, abbiamo deciso d'ora in poi di sperimentare sempre, come prima, a temperatura costante. (Da alcuni dati che riferiremo appresso, però, si vedrà che grandi differenze non sono rilevabili fra l'imbibizione a quelle due temperature differenti). La principale causa d'errore però è la perdita di sostanza proteica da parte della lente durante l'immersione, e quindi la diminuzione di peso che la lente subisce. Avviene una vera estrazione delle lenti, non ostante l'integrità della capsula e la sua poca permeabilità per il colloide lenticolare. E la perdita di proteina, rilevabile dall'aspetto opalescente e talora schiumoso che assume il liquido, naturalmente varia a seconda della superficie della lente, della durata dell'esperimento, della natura e concentrazione delle soluzioni. Gli effetti, a riguardo delle variazioni di peso delle lenti, sono mascherati dalla grande assunzione d'acqua tutte le volte che l'imbibizione è di molto aumentata, e dalla perdita d'acqua quando avviene disimbibizione. Ma abbiamo già veduto (1) che le soluzioni di Na Cl di concentrazione superiore alla 0,2*n* producono tutte una disimbibizione della lente che è assai piccola in confronto colla imbibizione che vi provocano le soluzioni meno concentrate; ossia, che la lente è più disposta ad assumere acqua (nelle soluzioni meno concentrate) che a perderne (nelle più concentrate, rispetto alla 0,2*n* Na Cl). Quindi la diminuzione di peso per perdita di proteina è più che compensata, anzi resa trascurabile, nelle grandi imbibizioni; invece nelle disimbibizioni si addizionerebbe alla diminuzione di peso dipendente dalla perdita d'acqua. Ma sono per l'appunto le soluzioni saline ipertoniche quelle che, in generale, attenuano l'estrazione di sostanza proteica dagli organi che vi sono immersi; quindi la diminuzione di peso per perdita di sostanza può divenire anche in questo caso trascurabile.

È nelle soluzioni di Na OH che questa causa d'errore si fa maggiormente sentire. Siccome le soluzioni di Na OH, tanto più quanto più sono concentrate, esercitano una forte azione solvente sulla facoproteina, si comprende che l'estrazione di proteina che esse fanno è maggiore di quella che avviene per opera dell'acqua e delle soluzioni saline o acide. Inoltre, le soluzioni di Na OH determinano, come vedremo, il massimo grado d'imbibizione della lente, la quale perciò, non solo si rigonfia enormemente, ma anche si altera, si spappola con perdita notevole di sostanza. In alcuni casi, questa alterazione è tale che non si può più pesare la lente.

1. — *Imbibizione in acqua a temperature diverse.*

Pur essendoci occupati in modo speciale dell'imbibizione in acqua nella Nota III, abbiamo ripetuto alcuni esperimenti, dovendo noi prendere l'imbibizione in acqua come termine di confronto nello studio dell'imbibizione in soluzioni diluite di acidi e di soda caustica.

Gli esperimenti essendo stati fatti a diverse temperature, dai risultati raccolti nella seguente tabella XV possiamo trarre qualche conclusione circa l'influenza della temperatura sull'imbibizione in acqua.

(1) Nota VI, p. 335. Questi Rendiconti, XVIII, 4 aprile 1909.

Tabella XV. — *Imbibizione della lente in acqua.*

	I 2-VI-1908 T = 26° C	II 16-VI-1908 T = 26° C	III 24-VI-1908 T = 25° C	IV 25-VI-1908 T = 26° C	V 26-VII-1909 T = 27°,5 C	VI 8-I-1909 T = 11° C	VII 19-XII-1908 T = 13° C	VIII 22-XII-1908 T = 12°,5
				Peso della lente in grammi				
Normale. . .	0,450	0,391	0,309	0,330	0,445	0,420	0,422	0,426
Dopo 1/4 d'ora	0,515	0,419	0,356	—	—	—	—	—
» 1/2 ora	0,531	0,430	0,382	0,473	0,523	0,479	0,488	0,480
» 3/4 d'ora	0,539	0,432	0,384	—	—	—	—	—
» 1 ora	0,546	—	0,391	0,493	0,551	0,498	0,506	0,520
» 1 1/2 ore	0,551	—	—	0,506	0,557	0,516	0,532	0,530
» 2 »	0,554	—	0,412	0,519	0,574	0,533	0,542	0,541
» 3 »	—	—	0,420	—	0,590	—	—	—
» 4 »	—	—	0,429	—	—	—	—	—
				Aumento percentuale del peso				
Dopo 1/4 d'ora	14,44	7,16	15,21	—	—	—	—	—
» 1/2 ora	18,00	10,00	23,65	—	17,52	14,04	15,63	12,67
» 3/4 d'ora	19,77	10,48	24,26	—	—	—	—	—
» 1 ora	21,33	—	26,53	—	23,82	18,57	19,90	20,06
» 1 1/2 ore	22,44	—	—	—	25,16	22,85	26,06	24,43
» 2 »	23,00	—	33,62	—	28,90	26,90	28,43	26,90
» 3 »	—	—	35,92	—	32,58	—	—	—
» 4 »	—	—	39,12	—	—	—	—	—

Le curve della fig. 9 rappresentano i resultati degli esperimenti I, II, III e V fatti a temperatura relativamente alta (25°-27°, 5 C), e degli esperimenti VI, VII e VIII fatti a temperatura relativamente bassa (11°-13° C).

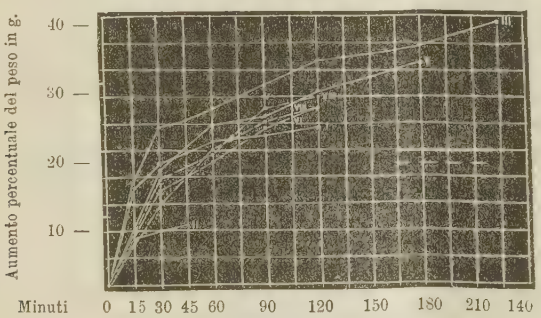


Fig. 9.

Osservando queste curve, si scorge che la forma loro è sufficientemente regolare e pressochè eguale per tutti gli esperimenti. Le curve si elevano dapprima rapidamente e poi sempre più lentamente.

La maggior parte dell'imbibizione avviene già nei primi 45 minuti; dopo, continua ancora (i nostri esperimenti comprendono solamente 4 ore), ma debolmente. Nell'esperimento II, l'imbibizione fu abnormemente piccola; ma siccome la curva è regolare, è lecito supporre un'alterazione peculiare (morbosa?) della lente: possiamo quindi non tener conto di essa. Considerando le altre sei, una cosa apparisce evidente, subito: che *la velocità d'imbibizione è maggiore alle temperature alte che alle basse;* infatti le curve I, III, e V si elevano più ripidamente delle curve VI, VII e VIII. Per quanto riguarda la *grandezza dell'imbibizione*, se la consideriamo alla fine della seconda ora d'immersione, vediamo che essa è pressochè eguale negli esperimenti VI, VII e VIII (basse temperature), minore che negli esperimenti III e V (alte temperature), maggiore che nell'esperimento I, sebbene anche questo fosse stato fatto a 26° C. Una grande differenza nella grandezza d'imbibizione, però, non esiste.

Considerata durante la prima ora dell'immersione, e per tutto il tempo dell'immersione nell'esperimento III, si vede che la grandezza della imbibizione è maggiore a temperatura alta che a temperatura più bassa.

La velocità e la grandezza dell'imbibizione debbono dipendere anche dalla grandezza della superficie e dal volume della lente; ma è necessario fare ricerche speciali per chiarire ciò. Noi possiamo per ora solamente dire che la grandezza dell'imbibizione fu maggiore negli esperimenti III e V in confronto con l'esperimento I, sebbene le lenti I e V avessero quasi lo stesso peso iniziale e questo fosse notevolmente superiore al peso della lente III. La velocità d'imbibizione nella prima mezz'ora, invece, fu maggiore negli esperimenti I e V (lenti più grosse) che nell'esperimento III (lente più piccola). Gli esperimenti fatti a basse temperature dettero resultati quasi identici, per quanto riguarda la velocità e la grandezza dell'imbibizione, forse perchè si trattava di lenti aventi quasi lo stesso peso.

Non sono rari però i casi, in cui lenti dello stesso peso immerse nello stesso liquido presentano notevoli differenze di velocità e di grandezza della imbibizione. Per giudicare queste irregolarità a noi manca però la cognizione d'un elemento, che non è meno importante perchè generalmente viene trascurato, quando si sperimenta sugli animali, che supponiamo sempre e tutti in perfetto stato iniziale di salute: vogliamo dire lo stato della lente.

2. — *Imbibizione in soluzioni di acidi e di Na OH variamente concentrate.*

Nella tabella XVI sono raccolti i risultati numerici delle ricerche sull'imbibizione della lente in soluzioni $\frac{n}{50}$, $\frac{n}{100}$, $\frac{n}{150}$ e $\frac{n}{200}$ di acido clori-

drico, solforico e acetico. Similmente, nelle due tabelle XVII e XVIII sono raccolti i dati numerici riguardanti l'imbibizione in soluzioni $\frac{n}{50}$, $\frac{n}{100}$ $\frac{n}{150}$, $\frac{n}{200}$ e $\frac{n}{300}$ di Na OH (per ora non abbiamo sperimentato con altre basi). Coi dati di queste tabelle sono state costruite le curve della fig. 10; e propriamente, nel seguente modo.

Abbiamo tracciato una curva dell'imbibizione in acqua (H_20), perchè serva come termine di confronto; poi tre curve (quelle superiori) che corrispondono all'imbibizione in soluzioni rispettivamente $\frac{n}{100}$, $\frac{n}{150}$ e $\frac{n}{300}$ di Na OH; una curva corrispondente all'imbibizione in soluzione di H Cl $\frac{n}{100}$; finalmente le altre curve, quelle contrassegnate da HCl, H_2SO_4 e acido acetico non corrispondono propriamente ad alcuna delle concentrazioni reali usate, ma rappresentano ciascuna la media dei valori percentuali sperimentalmente trovati per ciascuno dei tre acidi, vale a dire corrispondono all'imbibizione della lente immersa in una soluzione ideale di concentrazione 0,0104 *g-eq*, che è il valore medio delle concentrazioni usate.

TABELLA XVI. — *Imbibizione della lente cristallina in soluzioni variamente concentrate di acidi diversi.*

Concentrazione:	Acido acetico				Acido solforico						Acido cloridrico				H^2O
									(lenti dello stesso animale)						
	$\frac{n}{50}$	$\frac{n}{100}$	$\frac{n}{150}$	$\frac{n}{200}$	$\frac{n}{50}$	$\frac{n}{100}$	$\frac{n}{150}$	$\frac{n}{200}$	$\frac{n}{50}$	$\frac{n}{150}$	$\frac{n}{50}$	$\frac{n}{100}$	$\frac{n}{150}$	$\frac{n}{200}$	T = 27°,5 C
Peso della lente in grammi															
Normale . .	0,436	0,437	0,531	0,528	0,363	0,364	0,418	0,417	0,453	0,454	0,455	0,413	0,458	0,411	0,445
Dopo $^1/_2$ ora	0,496	0,490	0,581	0,583	0,418	0,412	0,468	0,456	0,490	0,512	0,583	0,535	0,474	0,482	0,523
» 1 »	0,518	0,510	0,593	0,606	0,435	0,429	0,485	0,466	0,493	0,522	0,636	0,597	0,612	0,506	0,551
» $1^1/_2$ ore	0,528	0,522	0,620	0,629	0,447	0,444	0,499	0,472	0,495	0,528	0,586	0,513	0,580	0,549	0,557
» 2 »	0,543	0,534	0,626	0,638	0,454	0,452	0,511	0,479	0,499	0,533	0,594	0,559	0,525	0,515	0,574
» $2^1/_2$ »	0,556	0,548	0,636	0,644	0,455	0,458	0,517	0,482	0,503	0,536	0,583	0,508	—	0,522	0,580
» 3 »	0,569	0,566	0,642	0,648	0,461	0,458	0,523	0,481	0,507	0,540	0,566	0,519	—	0,519	0,590
» 24 »	0,636	0,631	0,700	0,731	0,524	0,498	—	—	0,548	0,586	0,468	—	0,518	—	—
Aumento percentuale del peso della lente															
Dopo $^1/_2$ ora	13,76	12,13	9,41	10,41 (11,43)	15,15	13,18	11,96	9,32 (12,40)	8,16	12,77 (10,46)	28,13	29,53	25,32	17,03 (24,75)	17,53
» 1 »	18,80	16,70	11,67	12,87 (15,01)	19,83	17,85	16,04	11,75 (16,37)	8,83	14,97 (11,90)	39,78	44,44	33,62	23,11 (34,99)	23,82
» $1^1/_2$ ore	21,10	19,45	16,74	19,11 (19,10)	23,14	21,96	19,37	13,18 (19,41)	9,27	16,29 (12,78)	28,79	24,21	26,63	23,59 (25,80)	25,17
» 2 »	24,54	22,19	17,89	21,02 (21,66)	25,07	24,17	22,25	14,77 (24,06)	10,15	17,40 (13,77)	30,54	34,35	14,64	25,30 (26,46)	29,00
» $2^1/_2$ »	27,52	25,40	19,77	21,97 (23,66)	25,62	25,82	23,92	15,58 (22,73)	11,04	18,28 (14,66)	28,13	23,00	—	27,03 (26,05)	30,33
» 3 »	30,50	29,52	20,90	22,72 (25,91)	26,99	—	25,35	16,06 (22,80)	11,92	18,94 (15,43)	24,39	25,66	—	26,25 (26,43)	32,58
» 24 »	45,87	44,44	31,80	38,63 (40,18)	44,35	36,81	—	(—)	20,97	20,07 (20,52)	20,85	—	13,10	— (—)	—

Esaminando attentamente le Tabelle XVI, XVII e XVIII e le curve della fig. 10 resultano i seguenti fatti:

a) L'imbibizione della lente cristallina di cani in soluzioni di acido cloridrico e di soda caustica è maggiore di quella che avviene in acqua pura; e l'imbibizione in Na OH è maggiore di quella in HCl.

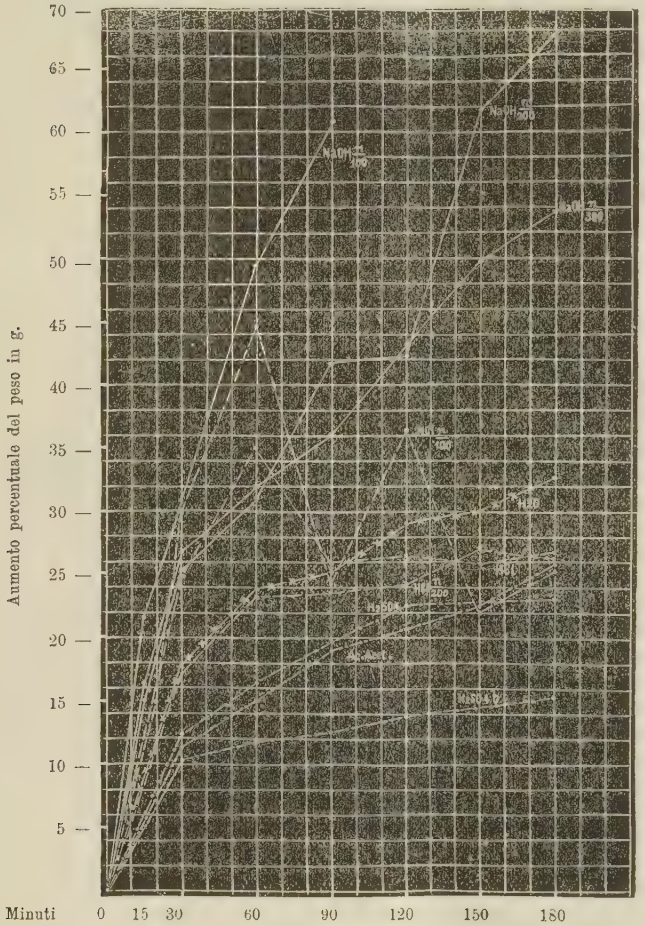


Fig. 10.

b) L'imbibizione in soluzioni di Na OH è tanto maggiore quanto maggiore è la concentrazione; in soluzioni di concentrazione superiore a $\frac{n}{100}$ non si può seguire per parecchio tempo l'aumento di peso della lente, perchè essa si spappola.

c) L'imbibizione in soluzioni acide aumenta pure coll'aumentare della concentrazione dell'acido; nella soluzione $\frac{n}{200}$ di HCl l'imbibizione è alquanto minore (entro le prime due ore) che in acqua pura; nella soluzione $\frac{n}{100}$ HCl, l'imbibizione è maggiore che in acqua;

d) Oltre alla concentrazione, la natura dell'acido influisce sulla grandezza dell'imbibizione. A parità di concentrazione, la lente s'imbeve più in soluzione di HCl che in soluzione di acido solforico o di acido acetico. L'imbibizione in soluzioni circa $\frac{n}{100}$ di questi due acidi, è minore di quella che avviene in acqua pura.

Nell'esperimento, al quale corrisponde la curva H_2SO_4 *bis*, la grandezza dell'imbibizione fu ancora minore che negli altri.

TABELLA XVII. — *Imbibizione comparativa della lente cristallina in alcali e in acqua*
(le due lenti, in ciascun esperimento, sono dello stesso cane).

	8-I-1909 . T = 10°,5 C				19-XII-1908 . T = 13° C				22-XII-1908 . T = 12°,5 C			
	Soda $\frac{n}{10}$	Aumento percentuale del peso	Acqua	Aumento percentuale del peso	Soda $\frac{n}{150}$	Aumento percentuale del peso	Acqua	Aumento percentuale del peso	Soda $\frac{n}{200}$	Aumento percentuale del peso	Acqua	Aumento percentuale del peso
Peso della lente normale in gr.	0,419	—	0,420	—	0,421	—	0,422	—	0,430	—	0,426	—
» dopo $^1/_2$ ora	0,514	22,67	0,479	14,04	—	—	0,488	—	0,630	46,50	0,480	12,66
» » 1 »	0,554	32,21	0,498	18,57	0,530	25,89	0,506	19,90	0,637	48,13	0,520	20,06
» » $1^1/_2$ ore	0,641	53,70	0,516	22,85	0,555	31,82	0,532	26,06	—	—	0,530	24,17
» » 2 »	—	—	0,533	26,90	0,593	40,85	0,542	28,43	—	—	0,541	27,04
» » $2^1/_2$ »	—	—	—	—	0,621	49,88	0,552	30,80	—	—	—	—
» » 3 »	—	—	—	—	0,706	67,69	—	—	—	—	—	—

TABELLA XVIII. — *Imbibizione della lente cristallina in soluzioni di* NaOH.

CONCENTRAZIONE DELLA SOLUZIONE . .	Soluzione $\frac{n}{50}$			Soluzione $\frac{n}{100}$			Soluzione $\frac{n}{150}$		Soluzione $\frac{n}{200}$		Soluzione $\frac{n}{300}$		Comparazione di due lenti dello stesso cane	
													Soluzione $\frac{n}{200}$	Soluzione $\frac{n}{300}$
ESPERIMENTI	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
Peso in gr. della lente normale .	0,355	0,350	0,520	0,359	0,352	0,419	0,421	0,521	0,524	0,559	0,404	0,429	0,278	0,277
Peso della lente dopo 15′ . . .	—	0,468	0,634	—	0,427	0,514	—	0,598	—	—	—	—	0,332	0,322
» » ½ ora .	0,538	0,533	0,743	0,487	0,467	0,554	0,530	0,648	0,685	0,749	0,504	0,525	0,397	0,351
» » 1 » .	—	—	—	0,574	0,524	0,641	0,555	0,711	0,758	0,767	0,534	0,558	0,449	0,370
» » 1½ ore .	—	—	0,848	0,596	0,561	—	0,593	0,746	0,768	0,861	0,546	0,570	—	0,387
» » 2 » .	—	—	—	—	—	—	0,621	0,760	—	—	0,560	—	—	0,409
» » 2½ » .	—	—	—	—	—	—	0,706	—	—	—	—	—	—	0,418
» » 3 » .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,428
Aumento percentuale del peso della lente:														
Dopo ¼ ora	—	33,71	21,92	—	21,30	22,67	—	14,77	—	—	—	—	19,42	16,24
» ½ »	51,54	51,54	42,83	35,66	32,38	32,21	25,80	24,30	30,72	34,15	24,72	22,37	42,80	27,70
» 1 »	—	—	—	59,88	48,86	52,98	31,82	36,46	44,65	37,37	32,10	30,07	61,41	33,50
» 1½ ore	—	—	63,07	66,01	59,80	—	40,85	43,20	52,29	54,02	35,14	32,86	—	39,71
» 2 »	—	—	—	—	—	—	47,50	47,79	—	—	38,61	—	—	47,65
» 2½ »	—	—	—	—	—	—	67,67	—	—	—	—	—	—	50,83
» 3 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	54,51

Siccome alle piccole concentrazioni da noi usate si può ammettere che tutti e tre gli acidi fossero interamente dissociati, per spiegare la differenza di grado dell'imbibizione bisogna ammettere un'azione specifica deprimente il processo d'imbibizione esercitata dagli anioni solforico ed acetico, in contrasto coll'azione agevolante degli H^+.

e) Verosimilmente lo stesso fatto osserveremo sperimentando con soluzioni di diverse basi [Na OH, KOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$], dove l'azione agevolante degli anioni OH^- sarebbe modificata, senza dubbio depressa, dai cationi, in vario grado, secondo la natura e la valenza loro.

Facendo le medie di tutti i valori percentuali dell'aumento del peso delle lenti per ciascuna concentrazione di NaOH e per ciascun intervallo di tempo (durata dell'immersione), abbiamo composto la tabella XIX.

Tabella XIX.

DURATA DELL'IMMERSIONE	Concentrazione delle soluzioni di NaOH				
	$\frac{n}{300}$ (0,0033)	$\frac{n}{200}$ (0,005)	$\frac{n}{150}$ (0,0075)	$\frac{n}{100}$ (0,01)	$\frac{n}{50}$ (0,02)
	Aumento percentuale medio del peso delle lenti.				
15′	16,24 %	19,42 %	14,77 %	21,48 %	27,81 %
30′	27,70 »	37,12 »	25,05 »	30,73 »	48,64 »
60′	31,89 »	47,89 »	31,36 »	48,48 »	—
90′	35,90 »	53,12 »	41,96 »	59,60 »	63,07 »
120′	43,13 »	—	42,07 »	—	—
150′	50,83 »	—	58,77 »	—	—
180′	54,51 »	—	67,69 »	—	—

Là dove mancano i valori dell'aumento percentuale del peso, le lenti erano talmente alterate da non potersi pesare.

Alcuni pochissimi valori eccessivamente aberranti sono stati soppressi nel calcolo delle medie per alterare il meno possibile la regolarità delle curve, che abbiamo tracciate nella fig. 11, segnando sull'ascissa le concentrazioni della soluzione di NaOH e sull'ordinata gli aumenti percentuali del peso delle lenti: ciascuna curva corrisponde a una durata d'immersione della lente nella rispettiva soluzione.

Da quest'altra piccola tabella XX, risulta poi evidente il fatto che, prese soluzioni equimolecolari $\left(\frac{n}{100}\right)$ di NaOH e di acidi acetico solforico

e cloridrico, e determinate le variazioni percentuali del peso delle lenti dopo mezz'ora e un'ora d'immersione in queste soluzioni e in acqua pura, gli aumenti in peso, ossia i valori dell'imbibizione, appariscono disposti nel seguente ordine:

Soluz. ac. acetico < *Soluz. ac. solforico* < Acqua < *Soluz. ac. cloridrico* < *Soluz. NaOH.*

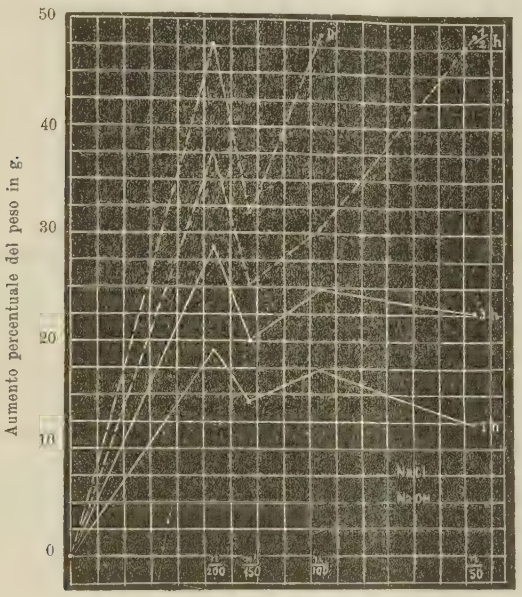


Fig. 11.

Tabella XX. — *Imbibizione comparativa della lente in acqua, in alcali e in acidi, dopo* $^1/_2$ *e dopo* 1 *ora d'immersione.*

Aumento percentuale del peso	Acqua	Soda $\frac{n}{100}$	Acido acetico $\frac{n}{100}$	Acido solforico $\frac{n}{100}$	Acido cloridrico $\frac{n}{100}$
Dopo $^1/_2$ ora . .	17,52	32,38	12,12	13,18	29,53
» 1 » . .	23,82	48,86	16,70	17,85	44,44

In altre parole, l'imbibizione in acqua sta, come abbiamo detto, di mezzo fra quella in acido acetico e solforico (che è minore) e quella in acido cloridrico e in NaOH (che è maggiore).

Esaminando le curve della fig. 11, resultano evidenti i seguenti fatti:

a) che col progredire della durata d'immersione in soluzione di NaOH. aumenta l'imbibizione della lente;

b) che, in corrispondenza della concentrazione $\frac{n}{150}$ le curve si abbassano verso l'ascissa, per poi di nuovo rimontare, tanto nel caso dell'imbibizione in NaOH quanto in quello dell'imbibizione in soluzione $\frac{n}{5}$ di NaCl.

Il primo fatto si comprende facilmente; del secondo, che si osserva anche nell'imbibizione in soluzioni di diversi sali alla stessa concentrazione $\frac{n}{5}$ (come si vedrà nella prossima Nota), non sappiamo renderci ragione.

I fenomeni rilevabili mediante l'ispezione delle lenti immerse in soluzioni acide o alcaline sono i seguenti:

Acido cloridrico. — Dopo 10-12 minuti d'immersione in tutte le lenti si osserva, qualunque sia la concentrazione della soluzione, sollevamento della capsula, specie da un lato, dove poi rimane sempre cospicuo. Più tardi, la capsula si affloscia. Le lenti rimangono sempre chiare nelle prime ore: ma dopo 24 ore presentano opacamento diffuso quelle immerse in soluzioni $\frac{n}{100}$ e $\frac{n}{50}$, opacamento a stella quelle immerse nelle altre soluzioni; le prime si presentano inoltre un poco spappolate lungo i raggi della stella.

Acido solforico. — Fino alla terza ora d'immersione non si osserva sollevamento della capsula, ma le lenti si presentano lievemente opache alla superficie, più opache ai poli. Dopo 24 ore, l'opacamento è diffuso su tutt'e due le facce, ma sempre più cospicuo ai poli, dove si osservano chiazze di color bianco-calce.

Non si vede sollevamento della capsula.

Acido acetico. — Alla fine della terza ora d'immersione non si osserva traccia di sollevamento della capsula, ma un tenue opacamento, specie all'equatore. Dopo 24 ore, piccolo sollevamento della capsula si osserva nelle lenti immerse in soluzioni $\frac{n}{100}$ e $\frac{n}{50}$, non in quelle immerse nelle soluzioni $\frac{n}{200}$ e $\frac{n}{150}$.

Soda caustica. — In tutte le soluzioni adoperate, la lente rimane trasparente per tutta la durata dell'immersione. Il sollevamento della capsula s'inizia sempre dopo pochi minuti (8′-12′), e rapidamente cresce fino alla rottura della capsula, la quale generalmente avviene prima di un'ora d'immersione nella soluzione $\frac{n}{50}$, dopo circa 2 ore nella soluzione $\frac{n}{100}$, dopo 2-3 ore nella soluzione $\frac{n}{150}$ o $\frac{n}{200}$; la capsula non si rompe affatto o solo dopo 24 ore, nella soluzione $\frac{n}{300}$. Il sollevamento avviene prima su una delle facce, che sembra essere l'anteriore, e poi sull'altra, e su quella è sempre, in seguito, più cospicuo.

Come si vede, non è l'acido che determina la più grande imbibizione (HCl) quello che produce opacamente della lente, bensì l'acido solforico e l'acido acetico; in altre parole il potere imbibente non va parallelamente alla forza degli acidi. L'opacamento prodotto dagli acidi è verosimilmente

effetto della precipitazione della facoproteina, che allo stato naturale è un colloide elettronegativo, il quale viene precipitato dagli H^+. Ma sappiamo che gli acidi precipitano la facoproteina finchè agiscono nella quantità necessaria e sufficiente a neutralizzare le sue cariche elettronegative; se la quantità dell'acido aumenta, però, il colloide precipitato torna a sciogliersi sotto forma di acidofacoproteina. Forse è in questo secondo processo che si manifesta la differenza fra i varî acidi; probabilmente, l'acido cloridrico ha il potere di trasformare più rapidamente la facoproteina alcalina in acida, e perciò non produce opacamento: mentre gli altri acidi, tanto più quanto più sono deboli, precipitano la facoproteina senza ridisciogliersi, o la ridisciolgono più difficilmente.

Il sollevamento della capsula è l'indice dell'imbibizione; quanto più alto è il grado dell'imbibizione raggiunto, tanto più cospicuo è il sollevamento della capsula e l'accumulo di liquido fra essa e il corpo del cristallino. Questo liquido è una soluzione di facoproteina, sempre limpidissima. Se la lente è immersa in alcali, è alcalifacoproteina; se è immersa in acqua pura è una soluziene della facoproteina naturale in pochissima acqua (l'acqua precipita la facoproteina solo quando agisce in grandissima quantità); se è immersa in soluzioni acide, sarà una soluzione di acidofacoproteina.

Poichè il massimo dell'imbibizione della lente è raggiunto nelle soluzioni alcaline, che non producono il minimo opacamento, vuol dire che questo, quando si verifica, non è effetto dell'imbibizione. Una cataratta da sola eccessiva imbibizione, senza disgregazione del tessuto, non esiste. Gli opacamenti sono prodotti dagli acidi (o dai sali acidi), perchè precipitano la facoproteina, e se agiscono in quantità tale da non ridisciogliela, o se sono per loro natura tali da non ridisciogliela facilmente, dopo averla precipitata.

Nel primo caso si può avere debole opacamento con forte imbibizione, nel secondo forte opacamento con debole imbibizione.

La forte imbibizione della lente in soluzioni di NaOH e di acidi forti è dovuta a una proprietà generale delle alcaliproteine e delle acidoproteine, sulla quale noi non possiamo qui insistere [1].

[1] Ved. Bottazzi, *Arch. di Fisiol.*, vol. VII (pubblicato in onore di G. Fano), 1909.

Meccanica. — *Sulla forma più generale delle equazioni della dinamica.* Nota del prof. P. BURGATTI, presentata dal Socio V. CERRUTI.

Riprendo le notazioni e le formule della mia Nota precedente, onde completare la trattazione del problema che mi era proposto.

Le (12′) sono risolute rispetto alle derivate; si può con una semplice e nota trasformazione risolvere rispetto alle derivate anche le (12). Invero, poniamo

$$\frac{\partial T}{\partial u_r} = p_r \quad \text{e} \quad W = \sum_r p_r u_r - T \qquad (r = k+1, \dots, 3n).$$

Si ha evidentemente

$$\delta W = \sum_r p_r \delta u_r + \sum_r u_r \delta p_r - \sum_r \frac{\partial T}{\partial u_r} \delta u_r - \\ - \sum_i \left(\frac{\partial T}{\partial x_i} \delta x_i + \frac{\partial T}{\partial y_i} \delta y_i + \frac{\partial T}{\partial z_i} \delta z_i \right)$$

$$= \sum_r u_r \delta p_r - \sum_i \left(\frac{\partial T}{\partial x_i} \delta x_i + \frac{\partial T}{\partial y_i} \delta y_i + \frac{\partial T}{\partial z_i} \delta z_i \right).$$

D'altra parte, pensando W espressa per le x, y, z e p, si trae

$$\delta W = \sum_r \frac{\partial W}{\partial p_r} \delta p_r + \sum_i \left(\frac{\partial W}{\partial x_i} \delta x_i + \frac{\partial W}{\partial y_i} \delta y_i + \frac{\partial W}{\partial z_i} \delta z_i \right);$$

che paragonata colla precedente dà

$$u_r = \frac{\partial W}{\partial p_r} \quad , \quad \frac{\partial T}{\partial x_i} = - \frac{\partial W}{\partial x_i} \text{ e analoghe;}$$

talchè risulta ancora

$$P_r = - \sum_r \left(\frac{\partial W}{\partial x_i} \alpha_{ri} + \frac{\partial W}{\partial y_i} \beta_{ri} + \frac{\partial W}{\partial z_i} \gamma_{ri} \right) = - W_r .$$

Dopo ciò il sistema (12) (12′) diventa

$$(13)\qquad \frac{dp_r}{dt} + W_r = U_r - \sum_s p_s \sum_i \frac{\partial W}{\partial p_i} \sum_j (\alpha_{ij} E^r_{sj} + \beta_{ij} F^r_{sj} + \gamma_{ij} G^r_{sj})$$

$$(13')\qquad \frac{dx_i}{dt} = \sum_s \alpha_{si} \frac{\partial W}{\partial p_s} \quad , \quad \frac{dy_i}{dt} = \sum_s \beta_{si} \frac{\partial W}{\partial p_s} \quad , \quad \frac{dz_i}{dt} = \sum_s \gamma_{si} \frac{\partial W}{\partial p_s} \; ;$$

che ha la forma cercata.

Quando i vincoli, pur non dipendendo dal tempo, non sono olonomi, quali modificazioni subiscono l'equazioni trovate? In tal caso le (3) sono sostituite da equazioni del tipo

$$(14)\qquad \sum_i (a_{hi} x'_i + b_{hi} y'_i + c_{hi} z'_i) = \xi_h = 0 \qquad (h = 1, 2, \ldots, k) \; ;$$

e allora

$$- N_r + \mathfrak{S}_r = \sum_h \frac{\partial T}{\partial \xi_h} \sum_l u_l \sum_j (\alpha_{lj} E^r_{hj} + \beta_{lj} F^r_{hj} + G^r_{hj})$$

non è più nulla, non essendo a_{hi}, b_{hi}, c_{hi} le derivate parziali d'una stessa funzione L_h. Per conseguenza nel 2° membro della (12) comparirà anche questa somma oltre quella già esistente (1). Ma l'analogia di queste due somme permette di pensarle compendiate in una sola (quella già scritta in (12)); *onde si può dire che le* (12) *valgono in ogni caso*, salvo a dar loro la giusta interpretazione. E l'interpretazione è questa: Supponendo, per stare nel caso più generale, che vi siano alcuni vincoli olonomi e altri non olonomi, vi saranno k equazioni del tipo (3) (per esempio le prime k), k_1 equazioni del tipo (14) (le successive da $k+1$ a k_1), e le rimanenti (da k_1+1 a $3n$) equazioni di trasformazione del tipo (3′). Allora nelle (12) l'indice s va esteso prima da $3n$ a k_1+1 (diminuendolo), poi da k_1 a $k+1$ mutando $\frac{\partial T}{\partial u_s}$ in $\frac{\partial T}{\partial \xi_s}$; la rimanente somma da k a 1 essendo identicamente nulla. Il sistema (12) (12′) risulta così formato di $6n - k_1$ equazione del prim'ordine con altrettante incognite (2).

Lo stesso dicasi, *mutatis mutandis*, pel sistema (13) (13′).

I sistemi (12) (12′) o (13) (13′) contengono come caso particolare le ordinarie equazioni di Lagrange o di Hamilton, quelle di Boltzmann (dette

(1) È evidente che la somma contenente i moltiplicatori relativi ai vincoli non olonomi svanisce in virtù della (5) per $r = h$.

(2) È da notare che in $\frac{\partial T}{\partial \xi_s}$ compariscono la sole u, essendo nulle le ξ.

equazioni con le quasi-coordinate) e di altri. Per esempio, se $u_r = \frac{dq_r}{dt}$ $(r = k+1 \ldots 3n)$ essendo le q funzioni delle x, y, z, le (3′) equivalgono a equazioni finite del tipo

$$F_r(x_1\, y_1\, z_1 \ldots x_n\, y_n\, z_n) = q_r\,;$$

e allora la somma che comparisce nei secondi membri delle (12) è nulla identicamente. Inoltre da queste e dalle (1) ricavando le x, y, z in funzione della q, si possono eliminare le x, y, z dalle (12). La P_r diventa uguale a $\frac{\partial T}{\partial q_r}$ e le (12′) risultano identicamente soddisfatte; talchè il sistema (12) (12′) del 1° ordine si riduce alle $3n - k$ equazioni del secondo ordine nelle q

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial T}{\partial q'_r} - \frac{\partial T}{\partial q_r} = U_r\,.$$

È il modo più naturale di dedurre l'equazioni Lagrangiane, quando si voglia far vedere ch'esse valgono solo pei sistemi olonomi e per una speciale scelta di variabili.

Se solamente m delle (3′) equivalgono a equazioni del tipo (15), s'introdurranno le m variabili q in luogo di m coordinate cartesiane, e allora le (12) (12′) diventano un sistema misto di equazioni del primo e secondo ordine.

Abbiamo supposto finora i vincoli e i coefficienti delle (3′) indipendenti dal tempo. Nel caso opposto le (4) vanno sostituite dalle seguenti:

$$x'_i = a_i + \sum_s \alpha_{si} u_s \quad , \quad y'_i = b_i + \sum \beta_{si} u_s \quad , \quad z'_i = c_i + \sum_s \gamma_{si} u_s\,,$$

ove i coefficienti contengono esplicitamente il tempo. E allora è facile vedere, seguendo i ragionamenti fatti, che nei secondi membri delle (12) compariranno col segno di sottrazione anche le due somme

$$\sum_s \frac{\partial T}{\partial u_s} \sum_j (a_j E^r_{sj} + b_j P^r_{sj} + c_j G^r_{sj})\,,$$

$$\sum_s \frac{\partial T}{\partial u_s} \sum_j \left(\alpha_{ri}\frac{\partial a_{sj}}{\partial t} + \beta_{rj}\frac{\partial b_{sj}}{\partial t} + \gamma_{rj}\frac{\partial c_{sj}}{\partial t}\right);$$

la quale, nel caso dei sistemi non olonomi, vanno interpretate nel modo già indicato per l'altra somma contenuta nella (12).

Matematica.. — *Nuove osservazioni sulla formula integrale di Fourier*. Nota del dott. L. Orlando, presentata dal Corrispondente A. Di Legge.

La formula integrale di Fourier, cioè la seguente formula

$$(1) \qquad \psi(x) = \frac{1}{\pi}\int_0^\infty d\alpha \int_{-\infty}^{\infty} \psi(\lambda)\cos\alpha(\lambda - x)\, d\lambda\,,$$

è verificata quando $\psi(x)$ è una di quelle funzioni che si sogliono chiamare arbitrarie, perchè vincolate da condizioni poco restrittive.

Recentemente l'autorità del Pringsheim [1] ha richiamato l'attenzione degli studiosi sulle condizioni relative al modo di comportarsi di $\psi(x)$ per $x = \pm\infty$. Nel Riemann-Weber [2] figuravano le seguenti condizioni:

1) $\psi(x)$ ha in ogni finito intervallo un numero finito di massimi e di minimi (o anche non ne ha affatto);

2) l'integrale $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\psi(x)}{x}\, dx$ è convergente in modo assoluto.

Queste, che possiamo chiamare *condizioni all'infinito*, erano, con altre *condizioni al finito*, enunciate ivi come sufficienti perchè la formula (1) fosse valida.

La condizione 1) dice che se h è un arbitrario numero fisso, e se ξ è un numero che riguarderemo variabile, allora nell'intervallo $(\xi\,,\,\xi + h)$ è sempre contenuto un numero finito di massimi e di minimi, o anche nessuno. Essa non dice se, col tendere di ξ all'infinito, questo numero finito di massimi e di minimi (variabile con ξ) rimanga in limiti fissi o possa esorbitare da ogni limite.

Comunque sia, il Pringsheim infirma la dimostrazione del Riemann-Weber, facendo notare che essa si fonda sopra un equivoco.

Sulla scorta di questa critica e delle nuove idee ivi contenute, io dimostrai [3] che la (1) è valida quando valga la seguente condizione:

A) $\psi(x)$ tende a zero *in modo monotòno* per $x = \pm\infty$.

[1] V. la Nota *Ueber das Fouriersche Integraltheorem*. Jahresbericht der deutschen Math-Vereinigung, 1907.

[2] Partiellen Differentialgleichungen... ecc., vol. I.

[3] *Sulla formula integrale di Fourier*. Questi Rendiconti, ottobre 1908.

La sig.na G. Graziani (1) osserva che tale condizione si può estendere, che cioè la formula (1) è anche valida quando $\psi(x)$ è la somma di funzioni che verificano individualmente la A), e di un'altra funzione $R(x)$ che renda convergente in modo assoluto l'integrale $\int_{-\infty}^{\infty} R(x)\,dx$.

Supponiamo ora di considerare la funzione $\psi(x) = \frac{\sin x}{\sqrt{x}}$ per ogni x positivo, e poi $= 0$ per ogni x negativo e per $x = 0$. Potrà questa funzione essere rappresentata coll'integrale di Fourier? A questa domanda risponderebbero affermativamente le condizioni 1) e 2), se ne fosse dimostrata la sufficienza. Ma, avendo avuto occasione di dover dare una risposta sicura, pensai di ricorrere al calcolo diretto dell'integrale doppio

$$(2) \qquad \int_0^{\infty} d\alpha \int_0^{\infty} \frac{\sin\lambda}{\sqrt{\lambda}} \cos\alpha(\lambda - x)\,d\lambda .$$

Sebbene la condizione che figurerà in fine del presente lavoro renda inutile questo sviluppo, credo tuttavia che non sarà male farne conoscere i particolari.

Vale intanto la formula

$$\sin\lambda\cos\alpha(\lambda - x) = \frac{\sin[(1+\alpha)\lambda - \alpha x] + \sin[(1-\alpha)\lambda + \alpha x]}{2}$$

$$= \frac{\sin(1+\alpha)\lambda\cos\alpha x - \cos(1+\alpha)\lambda\sin\alpha x + \sin(1-\alpha)\lambda\cos\alpha x + \cos(1-\alpha)\lambda\sin\alpha x}{2} .$$

Dopo ciò, si ottiene per l'integrando (2) il valore

$$d\alpha\left(\cos\alpha x\int_0^{\infty}\frac{\sin(1+\alpha)\lambda}{2\sqrt{\lambda}}\,d\lambda - \sin\alpha x\int_0^{\infty}\frac{\cos(1+\alpha)\lambda}{2\sqrt{\lambda}}\,d\lambda + \cos\alpha x\int_0^{\infty}\frac{\sin(1-\alpha)\lambda}{2\sqrt{\lambda}}\,d\lambda + \sin\alpha x\int_0^{\infty}\frac{\cos(1-\alpha)\lambda}{2\sqrt{\lambda}}\,d\lambda\right),$$

che terremo in questa forma per $\alpha < 1$, e scriveremo, invece, per $\alpha > 1$, in quest'altra:

$$d\alpha\left(\cos\alpha x\int_0^{\infty}\frac{\sin(1+\alpha)\lambda}{2\sqrt{\lambda}}\,d\lambda - \sin\alpha x\int_0^{\infty}\frac{\cos(1+\alpha)\lambda}{2\sqrt{\lambda}}\,d\lambda - \cos\alpha x\int_0^{\infty}\frac{\sin(\alpha-1)\lambda}{2\sqrt{\lambda}}\,d\lambda + \sin\alpha x\int_0^{\infty}\frac{\cos(\alpha-1)\lambda}{2\sqrt{\lambda}}\,d\lambda\right).$$

Per $\alpha = 1$, è evidentemente inutile scegliere fra una forma e l'altra.

(1) *Sulla formula integrale di Fourier.* Questi Rendiconti, settembre 1909.

Valendoci ora delle formule

$$(3) \qquad \int_0^\infty \sin k^2 z^2 \, dz = \int_0^\infty \cos k^2 z^2 \, dz = \frac{1}{2k}\sqrt{\frac{\pi}{2}},$$

ben note (1), ed operando la sostituzione $\lambda = z^2$, noi troviamo, senza fare evidentemente nessuna eccezione per $\alpha = 1$, che l'integrale (2) ha il valore

$$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\left(\int_0^\infty \frac{\cos \alpha x}{\sqrt{1+\alpha}}\,d\alpha - \int_0^\infty \frac{\sin \alpha x}{\sqrt{1+\alpha}} + \int_0^1 \frac{\cos \alpha x}{\sqrt{1-\alpha}}\,d\alpha \right.$$
$$\left. + \int_0^1 \frac{\sin \alpha x}{\sqrt{1-\alpha}}\,d\alpha - \int_1^\infty \frac{\cos \alpha x}{\sqrt{\alpha-1}}\,d\alpha + \int_1^\infty \frac{\sin \alpha x}{\sqrt{\alpha-1}}\,d\alpha\right).$$

Operiamo ora nei primi due di questi integrali la sostituzione $\beta = 1+\alpha$, nei due successivi la sostituzione $\beta = 1-\alpha$, e negli ultimi due la sostituzione $\beta = \alpha - 1$. Allora ci ridurremo alla seguente espressione:

$$\sqrt{\frac{\pi}{2}}\left(\int_0^\infty \frac{\cos(\beta-1)x}{2\sqrt{\beta}}\,d\beta - \int_0^\infty \frac{\sin(\beta-1)x}{2\sqrt{\beta}}\,d\beta \right.$$
$$\left. - \int_0^\infty \frac{\cos(\beta+1)x}{2\sqrt{\beta}}\,d\beta + \int_0^\infty \frac{\sin(\beta+1)x}{2\sqrt{\beta}}\,d\beta\right),$$

la quale, se sviluppiamo i numeratori, diventa

$$2\sqrt{\frac{\pi}{2}}\sin x\left(\int_0^\infty \frac{\sin \beta x}{2\sqrt{\beta}}\,d\beta + \int_0^\infty \frac{\cos \beta x}{2\sqrt{\beta}}\,d\beta\right).$$

La solita sostituzione, cioè $\beta = z^2$, ci fa trovare per le formule (3), l'espressione $\frac{\pi \sin x}{\sqrt{x}}$, uguale dunque all'integrale (2) per ogni x positivo; perciò per i valori positivi di x si potrà scrivere

$$(4) \qquad \frac{\sin x}{\sqrt{x}} = \frac{1}{\pi}\int_0^\infty d\alpha \int_0^\infty \frac{\sin \lambda}{\sqrt{\lambda}} \cos \alpha(\lambda - x)\,d\lambda .$$

Questa formula mostra che alla funzione $= \frac{\sin x}{\sqrt{x}}$ per $x > 0$, ed $= 0$ per $x \leqq 0$, il teorema contenuto nella formula (1) è applicabile.

Ma il calcolo diretto, che abbiamo qui svolto per valutare l'integrale (2), per quanto facile, non lascia di essere fastidioso, e la (4) mostra che la condizione A) ed anche le condizioni della sig.na Graziani sono ben lontane dall'essere necessarie.

(1) V. per esempio il citato libro di Riemann-Weber, vol. I, § 61, in fine.

Io darò una nuova condizione, che pur non essendo ancora tanto più generale delle precedenti da arrecare decisamente nuova luce sull'importante soggetto, estende tuttavia molto il campo delle funzioni alle quali si può applicare la formula (1).

Supponendo che $\varphi(x)$ sia una funzione tale da verificare la condizione A), consideriamo la funzione

$$\psi(x) = \varphi(x) \cos \varrho x , \tag{5}$$

dove ϱ denota un parametro arbitrario. Richiamiamo (per esempio dal Riemann-Weber) che la (1) è verificata quando valga la formula preliminare

$$\int_0^\infty d\alpha \int_c^\infty \psi(\lambda) \cos \alpha\lambda \, d\lambda = 0 \qquad (c > 0) , \tag{6}$$

e l'altra analoga fino a $-\infty$.

Nel caso di ψ data da (5), il primo membro della (6) diventa

$$\begin{aligned} &\int_0^\infty d\alpha \int_c^\infty \varphi(\lambda) \cos \varrho\lambda \cos \alpha\lambda \, d\lambda \\ &= \int_0^\infty d\alpha \int_c^\infty \psi(\lambda) \frac{\cos(\alpha+\varrho)\lambda + \cos(\alpha-\varrho)\lambda}{2} d\lambda \\ &= \frac{1}{2}\int_0^\infty d\alpha \int_c^\infty \varphi(\lambda) \cos(\alpha+\varrho)\lambda \, d\lambda = \frac{1}{2}\int_0^\infty d\alpha \int_c^\infty \varphi(\lambda) \cos(\alpha-\varrho)\lambda \, d\lambda . \end{aligned} \tag{7}$$

Se ora operiamo in questi integrali rispettivamente le due sostituzioni $\beta = \alpha + \varrho$, $\beta = \alpha - \varrho$, noi otteniamo

$$\frac{1}{2}\int_\varrho^\infty d\beta \int_c^\infty \varphi(\lambda) \cos \beta\lambda \, d\lambda + \frac{1}{2}\int_{-\varrho}^\infty d\beta \int_c^\infty \varphi(\lambda) \cos \beta\lambda \, d\lambda . \tag{8}$$

Osservando intanto che è

$$\int_0^\infty d\beta \int_c^\infty \varphi(\lambda) \cos \beta\lambda \, d\lambda = 0 , \tag{9}$$

perchè $\varphi(x)$ verifica la condizione A), ed osservando inoltre che si può scrivere

$$\int_0^\varrho d\beta \int_c^\infty \varphi(\lambda) \cos \beta\lambda \, d\lambda = \int_{-\varrho}^0 d\beta \int_c^\infty \varphi(\lambda) \cos \beta\lambda \, d\lambda ,$$

perchè basta mutare β in $-\beta$ per passare dall'uno all'altro di questi due integrali, noi otteniamo che per la funzione ψ data da (5) vale la formula preliminare (6); dunque tale funzione verifica la (1). In questo procedimento, noi, per giustificare la (6), ne abbiamo dedotto la (9); la possibilità evidente di eseguire il cammino inverso, scrivendo la (9) e poi passando alla

(8) ed alla (7), e da questa alla (6), vale a rendere legittimo questo procedimento. Cosa analoga può dirsi circa le deduzioni relative alla (4).

Ora consideriamo, al posto di (5), la funzione $\psi(x) = \varphi(x) \sin \varrho x$. Sostituendo nella (6), dovremo scrivere

$$\int_0^\infty d\alpha \int_c^\infty \varphi(\lambda) \frac{\sin(\varrho + \alpha)\lambda + \sin(\varrho - \alpha)\lambda}{2} d\lambda$$

$$= \frac{1}{2}\int_\varrho^\infty d\beta \int_c^\infty \varphi(\lambda) \sin \beta\lambda \, d\lambda + \frac{1}{2}\int_{-\infty}^\varrho d\beta \int_c^\infty \varphi(\lambda) \sin \beta\lambda \, d\lambda .$$

Osservando che i due integrali, estesi rispettivamente ai due intervalli (ϱ, ∞), $(-\infty, \varrho)$, si riuniscono in uno solo, esteso all'intervallo $(-\infty, \infty)$, e che poi si può scrivere (spezzandolo ancora in $\int_0^\infty$ e in $\int_{-\infty}^0$)

$$\int_0^\infty d\beta \int_c^\infty \varphi(\lambda) \sin \beta\lambda \, d\lambda + \int_\infty^0 d(-\beta) \int_c^\infty \varphi(\lambda) \sin(-\beta)\lambda \, d\lambda = 0 ,$$

otteniamo che la (6) vale anche per $\psi(\lambda) = \varphi(\lambda) \cos \varrho\lambda$, e che la (1) vale per $\psi(x) = \varphi(x) \cos \varrho x$.

Questa deduzione è subordinata all'esistenza dell'integrale

$$\int_0^\infty d\beta \int_c^\infty \varphi(\lambda) \sin \beta\lambda \, d\lambda ,$$

che si dimostra facilmente, con considerazioni perfettamente analoghe a quelle che nel mio citato lavoro mi servirono per dimostrare l'integrabilità, estesa a un intervallo infinito, della funzione $f(\alpha) = \int_c^\infty \psi(\lambda) \cos \alpha\lambda \, d\lambda$: credo inutile ora di ripeterle ancora.

Ciò che si è detto, rimane evidentemente valido anche se $\varphi(x)$ verifica le condizioni, alquanto più estese della A), indicate dalla sig.na Graziani. Riassumendo, si può dire: se $\varrho_1, \varrho_2, \ldots, \varrho_n$; $\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_m$ sono parametri arbitrarî (non necessariamente distinti) se $\varphi_1(x), \varphi_2(x), \ldots . \varphi_n(x)$; $\theta_1(x)$, $\theta_2(x), \ldots, \theta_m(x)$ sono funzioni (non necessariamente distinte), che individualmente verificano la condizione A), e se $R(x)$ rende convergente in modo assoluto l'integrale $\int_{-\infty}^\infty R(x) \, dx$, allora la funzione

$$(10) \qquad \psi(x) = R(x) + \sum_{\nu=1}^{n} \varphi_\nu(x) \cos \varrho_\nu x + \sum_{\nu=1}^{m} \theta_\nu(x) \cos \sigma_\nu x$$

si può esprimere mediante la formula integrale di Fourier.

Rimane con ciò stabilita, per esempio, la (4), ma rimane anche, per esempio, stabilita la seguente formula

$$\frac{\sin x}{\log x} = \frac{1}{\pi}\int_0^\infty d\alpha \int_0^\infty \frac{\sin \lambda}{\log \lambda} \cos \alpha(\lambda - x)\, d\lambda \qquad (x > 0),$$

che non rientra nelle condizioni del Riemann-Weber.

Osserviamo che mediante la formula (10) si possono rappresentare, almeno in via approssimativa, moltissime funzioni.

Mineralogia — *Studi intorno a minerali sardi: alcune specie mineralogiche della provincia di Sassari* (1). Nota del dott. Aurelio Serra, presentata dal Socio G. Struever.

Ulteriori ricerche sulla heulandite di colle Giargada (Villanova-Monteleone).

Allo scopo di precisare se debbano invocarsi differenze nella struttura molecolare per render ragione dell'innalzamento notevole riscontrato nell'angolo 110 : 1$\bar{1}$0 della *heulandite* già da me esaminata cristallograficamente (2), oppure se debba questo considerarsi come funzione della composizione chimica, ho creduto opportuno eseguire l'analisi di parecchi cristalli, in cui l'angolo sopra citato presentava un'ampiezza di circa 47°. I risultati più sotto esposti rispondono alla seguente formula: $(Ca, Mg, Na, K)O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 + 5H_2O$.

SiO_2	61,12
Al_2O_3	15,61
CaO	6,04
MgO	0,53
Na_2O	2,23
K_2O	0,94
H_2O	14,32
	100,79

E' evidente come questi valori ottenuti si scostino alquanto da quelli della tipica *heulandite*, che riporto:

SiO_2	59,2
Al_2O_3	16,8
CaO	9,2
H_2O	14,8
	100,0

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Sassari.

(2) Serra, *Studi intorno a minerali sardi: baritina di Bonvei (Mara) ed heulandite di colle Giuargada (Villanova-Monteleone)*. Rend. R. Acc. Lincei, 1909.

Riscontrandosi nei primi un tenore più elevato di SiO_2 e di ossidi che isomorficamente si sostituiscono a CaO, parrebbe che le differenze angolari così notevoli debbano dipendere da notevoli differenze di chimica composizione. Quantunque questo fatto di per sè non permetta di dare alle ricerche un valore estensivo, ulteriori confronti potranno stabilire se effettivamente siffatti mutamenti importino, nell'abito cristallografico, un determinato contributo di variazione angolare.

Mesolite di « Su Marralzu » (Osilo). — Mi fu dato rinvenire questo interessante giacimento nel settore S. O. di Osilo, nella regione « Su Marralzu ». La *mesolite* si trova in amigdale in una roccia andesitica ipersteno-augitica, in masse a struttura fibroso-raggiata: non è difficile riconoscere cristalli prismatici, le cui facce però non si prestano a misure goniometriche che attendibilmente permettano di classificarli. Onde la necessità di istituire ricerche chimiche, le quali stabiliscono che essi devono riferirsi alla specie indicata. Ecco i risultati percentuali ottenuti:

SiO_2	50,85
Al_2O_3	21,95
CaO	12,02
MgO	0,08
Na_2O	1,72
K_2O	tracce
H_2O	14,61
	101,23

Quarzo. — Nel giacimento di « Su Marralzu » si trova spesso assieme alla *mesolite* del *quarzo* che si può ritenere di formazione contemporanea.

Bei campioni di un colore violetto volgente al roseo si rinvengono nella località, poca discosta, di « San Valentino ».

I cristalli, dal lato cristallografico, non presentano niente di caratteristico essendovi le solite comunissime forme $(2\bar{1}1)$, (100), $(\bar{1}22)$.

Smithsonite della miniera « Sos Enattos » (Lula). — Gli esemplari da me esaminati furono raccolti in un filone costituito da blenda e galena a matrice di quarzo e siderite, nonchè di un po' di calcopirite e pirite. In certi campioni di blenda ho riscontrato uno strato gialliccio su cui talvolta si notano piccoli cristallini nei quali sembrano riconoscersi le forme (111) e (100): lo sviluppo limitato dei cristalli e la difficoltà di separarli non mi ha consentito di eseguire alcuna misura geometrica.

L'analisi chimica dello strato gialliccio, opportunamente scelto, mi ha fornito i seguenti risultati:

ZnO	62,60
FeO	1,22
CaO	1,53
CO_2	35,77
	101,12

Date le impurità del materiale, tale composizione si scosta alquanto da quello richiesto dalla formola $ZnCO_3$. Quel che a me pare soprattutto interessante, è di segnalare nella miniera « Sos Enattos » la presenza di questa specie, dovuta, come si rende palese, all'azione determinata dai carbonati nella soluzione dei sali di zinco, formatisi per lenti e graduali processi chimici.

Matematica. — *Sopra una formola generale nel Calcolo delle estensioni.* Nota di A. Del Re, presentata dal Socio V. Volterra.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Fisica. — *Sull'uso del collettore elettrostatico ad acqua, di lord Kelvin, e sulla differenza di potenziale esterna fra un metallo ed una soluzione di un suo sale.* Nota di G. Guglielmo, presentata dal Socio P. Blaserna.

Cercando d'ottenere qualche indizio sul valore e l'ubicazione delle singole forze elettromotrici di una coppia voltaica, ho determinato anzitutto le differenze di potenziale apparenti od esterne (cioè nell'aria) fra le varie parti di una coppia Daniell comune e di una coppia Daniell con cloruri di zinco e di rame invece dei rispettivi solfati.

Sebbene queste determinazioni non abbian dato gli indizî cercati, credo tuttavia che i risultati possano avere qualche interesse. Mi sono servito per lo scopo suddetto del collettore ad acqua di lord Kelvin (che in questo caso potrebbe più propriamente chiamarsi esploratore dei potenziali nell'aria) che per lungo uso fattone, per esperienze di dimostrazione dell'elettricità di contatto, mi parve di uso molto facile e molto sicuro, almeno per esperienze che come le presenti non richiedevano grandissima precisione.

Sopra un treppiedino con piedi di ceralacca, ad oltre mezzo metro dal piano del tavolo era collocata una boccetta di circa mezzo litro, piena d'acqua, chiusa da una tappo con due fori, per uno dei quali passava e giungeva fino al fondo dell'acqua il ramo corto di un sifone rettangolare di vetro, il cui ramo lungo, provvisto di rubinetto alla sommità, terminava con un tratto affilato lungo due o tre centimetri. Nel tratto orizzontale (lungo da 15 a 20 cm.) del sifone era saldato un sottil filo di platino, difeso e fissato esternamente con parecchie spire di filo flessibile d'alluminio, il quale terminava con un uncino che veniva posto in comunicazione con una coppia di quadranti dell'elettrometro, mentre l'altra coppia di quadranti era permanentemente in comunicazione col suolo, ossia con un filo di rame saldato al rubinetto di ottone della condotta

d'acqua e quindi con quest'acqua fino alla sorgente. Stabilendo la comunicazione invece col tubo di scarico di piombo essa presumibilmente si estendeva fino al vicino mare.

Quando producevo l'efflusso dell'acqua nell'aria, p. es. soffiando per la tubulatura rimasta libera della boccetta, l'ago deviava indicando un potenziale positivo di circa 0,2 Volt, che per condizioni immutate rimaneva pure lungamente immutato.

Feci uso di un elettrometro Dolezalek della *Cambridge Scientific Instruments Company*; anche colla sospensione di filo di quarzo più spesso (9 μ) esso era troppo sensibile (350/2000 millimetri per 1 Volt, essendo 8 Volt la carica dell'ago) quindi molto lento, fors'anche per deformazione degli uncini e instabilità dell'ago; occorrevano circa cinque minuti perchè l'ago assumesse abbastanza stabilmente una posizione di equilibrio, pur tuttavia rinnovata l'osservazione, dopo un quarto d'ora era osservabile un ulteriore lieve spostamento dell'ago, dimodochè l'utile della aperiodicità era illusorio o negativo. La carica dell'ago data da 4 Grenet con un polo a zero, era sempre di tal segno che un potenziale positivo del collettore produceva una deviazione positiva.

Poichè è noto che la formazione di goccie produce ionizzazione ed elettrizzazione dell'aria, è da chiedersi anzitutto se il potenziale assunto dal collettore durante l'efflusso rimanga abbastanza costante per un tempo abbastanza lungo, oppure se vada progressivamente variando. Per assicurarmi di ciò, disposi l'orifizio del collettore nel mezzo di un tubo di zinco, verticale, di 4 cm. di diametro, 12 cm. d'altezza, in comunicazione col suolo suddetto. Nella seguente tabella sono riferite le posizioni (finali) dell'ago in una serie di esperienze durata oltre quattro ore; nella prima linea è indicata l'ora, nella sottostante la posizione corrispondente dell'ago. Con 0 e D sono indicate le posizioni dell'ago quando la coppia di quadranti esploratrice era in comunicazione diretta col suolo o col polo positivo di una Daniell di cui l'altro polo era a zero. Una linea verticale semplice separa osservazioni fatte dopo interrotto l'efflusso mediante il rubinetto per 1 minuto, così al 20° minuto lessi 654; chiusi il rubinetto per un minuto; riaprii, ed al 30° minuto lessi 660. La doppia linea accenna ad una interruzione più lunga. La chiusura del rubinetto faceva diminuire la deviazione, forse per lo strofinìo grasso e vetro su acqua.

0',0	10' D	20'	30'	40'	50'	100'	120'	125' D	275'	280 D	0
359	734	654	660	661	661	658	650	729	623	693	363

Risulta che il potenziale dell'ago rimane per molto tempo costante, specialmente se si tien conto che la deviazione prodotta da una Daniell andava lentamente decrescendo per la perdita della carica dell'ago (la qual carica non volli rinnovare temendo uno spostamento dello zero).

Risultati poco diversi, ma più irregolari, ottenni con un collettore sprovvisto di rubinetto, o con due collettori pure sprovvisti di robinetto in comunicazione ciascuno con una coppia di quadranti; la produzione e l'interruzione dell'efflusso era prodotta ogni volta soffiando o aspirando aria nella boccetta e la perturbazione prodotta nell'acqua o la modificazione dell'efflusso producevano una variazione apprezzabile e talvolta notevole del potenziale indicato dall'ago.

È da chiedersi inoltre se il potenziale del collettore sia esattamente quello dell'aria adiacente alla vena liquida, e per conoscere ciò circondai l'orifizio del collettore con un tubo di carta da filtro, delle suddette dimensioni, bagnato con acqua che era messa in comunicazione coll'altra coppia di quadranti e quindi col suolo, mediante un filo di platino di quello stesso usato nel collettore. In tali condizioni i quadranti sono congiunti (o separati) dalla serie di contatti: ottone, platino, acqua del collettore, aria adiacente alla vena, aria adiacente alla carta bagnata, acqua della carta, platino, ottone; la qual serie, per ragioni di simmetria, produrrebbe una differenza di potenziale nulla (quale si otterrebbe ponendo le due coppie di quadranti in comunicazione con un filo metallico), qualora la produzione delle goccie non desse origine ad uno speciale potenziale.

Invece l'elettrometro accusava un potenziale positivo, che era costante in ciascuna serie di esperienze (per condizioni immutate) ma variava da 0,15 a 0,35 Volt in serie diverse e che era dovuto alla produzione delle goccie e fors'anche ad una diversità della differenza di potenziale fra l'acqua e l'aria secondo che la superficie dell'acqua era rinnovata o no. In alcune esperienze (ma non sempre) si manifestò una sensibile variazione del potenziale suddetto allorchè veniva ribagnata la carta facendovi arrivare un getto d'acqua con una pipetta; forse si sarebbe ottenuta una maggior costanza (conforme alla teoria di Nernst), usando una soluzione diluita di un sale di platino invece d'acqua pura. Risultati poco diversi ottenni usando zinco o bacchette di carbone da luce elettrica invece del platino per mettere l'acqua del collettore e quella del tubo di carta in comunicazione coi rispettivi quadranti.

Si potrebbe altresì dubitare che effluendo l'acqua a goccie in un tubo di zinco si stabilisca fra essa acqua e lo zinco la stessa differenza di potenziale come se fossero a contatto, ma l'esperienza dimostrò che ciò non avviene.

Finalmente facendo effluire l'acqua in un tubo di zinco oppure in un tubo di rame, e facendo variare il potenziale del tubo di ± 1, oppure ± 2 Volt, cioè ponendo questo tubo in comunicazione prima col suolo, poi con un polo di un campione di Volt o d'una Grenet di cui l'altro polo era in comunicazione col suolo, ottenni nel collettore e nell'elettrometro la stessa variazione di potenziale come se la coppia fosse stata applicata direttamente all'elettrometro. Ebbi ripetute occasioni di verificare sia all'inizio sia nel

corso delle esperienze questo fatto, che d'altronde era già stato dimostrato da Exner e Tuma pel collettore a mercurio.

L'uso del collettore mi parve quindi del tutto giustificato, tuttavia mi limitai a misurare sempre differenze di potenziale (per evitare le possibili variazioni del valore del potenziale proprio del collettore), evitando per quanto era possibile, durante la misura dei due termini di ciascuna differenza, di perturbare menomamente il collettore e di sospendere e ristabilire l'efflusso, ed avendo cura inoltre di ripetere molte volte alternativamente la misura di essi termini.

Per determinare la differenza di potenziale esterna fra lo zinco ed una soluzione decinormale di cloruro di zinco puro, feci uso di un tubo di zinco di 4 cm. di diametro, 9 d'altezza, formato da una lamina curvata, non saldata, provvista di un appendice ripiegata che dava modo di tener facilmente il tubo con una pinza, di disporlo in comunicazione col suolo e disporlo verticalmente. Sulla parte inferiore di questo tubo era avvolto e fissato con una legatura un tubo, di vari strati di carta da filtro, di 4 cm. di diametro, la cui parte libera scoperta internamente dallo zinco era alta 12 cm.

Essendo disposto a conveniente altezza il collettore e reso verticale il tubo d'efflusso, essendo preparato il sostegno pel doppio tubo di zinco e carta, immergevo questa fin presso allo zinco nella soluzione di cloruro e con una pipetta bagnavo all'esterno anche la parte sporgente, e dopo fissavo il doppio tubo nel sostegno in modo che fosse verticale e che l'orifizio del tubo d'efflusso si trovasse poco al disotto dell'orlo del tubo di zinco, sul quale collocavo, a modo di coperchio, un disco di zinco, fèsso radialmente, per lasciar posto al tubo di efflusso, ed un'altra lamina, pure di zinco, in modo che la vena si risolvesse in goccie in uno spazio chiuso quasi dappertutto da zinco, pur rimanendo isolato il tubo del collettore.

Producevo l'efflusso mentre le due coppie di quadranti erano messe in comunicazione fra loro e quindi col suolo, per evitare all'ago gli sbalzi di potenziale che talora si producono all'inizio, quindi toglievo questa comunicazione di modo che, una coppia di quadranti comunicava col collettore, l'altra col suolo, ed andavo ad osservare la posizione dell'ago. Allorchè questa era per varii minuti costante, senza interrompere l'efflusso, evitando di toccare il collettore, toglievo il coperchio di zinco suddetto e sollevavo il doppio tubo, in modo che l'orifizio della vena venisse a trovarsi all'incirca a metà altezza del tubo di carta bagnata ed andavo ad osservare la nuova posizione dell'ago, mentre nel collettore niente avevo cambiato fuorchè il potenziale dell'aria attorno alla vena. Quando la posizione dell'ago era per varî minuti costante, la notavo, riabbassavo il doppio tubo alla posizione di prima, ricollocavo il coperchio di zinco ed osservavo nuovamente la posizione dell'ago, e così di seguito. Credo utile riferire i singoli risultati di una serie di esperienze; nella seguente tabella, in prima linea è indicata l'ora della osservazione;

nella seconda il corpo di cui si esplora il potenziale esterno, indicando con Zn_0 lo zinco in comunicazione col suolo e con $ZnCl_2$ la soluzione; nella terza linea trovasi la posizione finale dell'ago quale era nell'ora indicata in prima linea.

X 30^m	42^m	47^m	XI 4^m	XI 6^m
Zero	+ Daniell	Zero	Zn_0	$ZnCl_2$
362	676	364	597	fuori scala

XI 9^m	13^m	19^m	22^m	29^m
$ZnCl_2$	Zn_0	$ZnCl_2$	Zn_0	Zero
639	469	642	471	231

Separato il tubo di zinco da quello di carta (ciò che era agevolato dall'elasticità della lamina di zinco), amalgamai, con un pennello imbevuto di soluzione di solfato mercurico nell'acido solforico diluito, quella parte esterna della superficie dello zinco che era a contatto col tubo di carta bagnata, rimisi questo al posto di prima e ripetei la determinazione; ottenni così:

XI 41	46	53	XII 0
Zn'_0	$ZnCl_2$	Zn'_0	Zero
466,5	632,5	467	229

Finalmente tolta di nuovo la carta amalgamai tutta la superficie interna ed esterna del tubo di zinco, rimisi a posto la carta e ripetei la determinazione ottenendo i seguenti risultati:

XII 21	27	33	38	42	53	XIII 0	15
Zn''_0	$ZnCl_2$	Zn''_0	$ZnCl_2$	Zn''_0	Zero	+ Dan.	Zero
594	621	597,5	621	598	238	525,5	238

Riassumendo ed indicando con V il potenziale, risulta:

$$V(ZnCl_2) - V(Zn) = 0{,}56\ D$$
$$\text{»} \quad - V(Zn') = 0{,}55$$
$$\text{»} \quad - V(Zn'') = 0{,}083.$$

Da queste esperienze risulta anzitutto che la differenza fra i potenziali esterni è un indizio molto fallace di quella fra i potenziali interni, difatti, mentre questa non cambia quasi affatto coll'amalgamar lo zinco, come dimostrano i primi due valori, quella cambia notevolmente come dimostra il 3° valore.

In successive esperienze con zinco pulito con maggior cura, ottenni:

$$V(ZnCl_2) - V(Zn_0) = 0{,}30\ ;\ V(ZnCl_2) - V(Zn'_0) = 0{,}35\ ;$$
$$V(ZnCl_2) - V(Zn''_0) = 0{,}11.$$

Valori non molto diversi ottenni con una soluzione centinormale di solfato di zinco invece di quella di cloruro, cioè: $V(SO_4Zn) - V$(Zn amalgamato) $= 0{,}097$.

Ripetei le stesse esperienze con un tubo di rame ed un tubo di carta bagnato con soluzione decinormale di solfato di rame, ed ottenni:

$$V(Cn\ Cl_2) - V(Cu_0 \text{ non pulito}) = 0{,}111$$
$$\text{»} \quad - V(Cu_0 \text{ smerigliato}) = 0{,}070$$
$$\text{»} \quad - V(Cu_0 \text{ elettrolitico}) = 0{,}062$$
$$V(SO_4\ Cn) - V(Cu_0 \text{ elettrolitico}) = 0{,}074$$

Non v'è dubbio che dei valori ottenuti per lo zinco siano da ammettere quelli relativi allo zinco amalgamato che sono concordi, mentre i valori ottenuti collo zinco comune variano avvicinandosi ai primi quando aumenta il grado di pulitura, e forse coinciderebbero con essi se si usasse zinco puro non amalgamato ma piallato o profondamente raschiato di recente.

Risulta dunque che fra l'aria adiacente allo zinco od al rame, e la soluzione a contatto con essi esiste una differenza di potenziale molto piccola (inferiore a 0,1 Volt) quindi, se la differenza di potenziale fra la soluzione e l'aria ad essa adiacente è trascurabile risulta che l'aria e la soluzione a contatto sia collo zinco che col rame prendono potenziali pochissimo differenti, come era da aspettarsi, poichè l'aria contiene come la soluzione, sebbene in minor numero, ioni positivi e ioni negativi, sui quali per affinità chimica lo zinco ed il rame esercitano attrazione finchè questa, non è neutralizzata dalla repulsione dovuta alla carica elettrica del metallo, così come avviene nella soluzione. Un simile risultato avevano già ottenuto Exner e Tuma (Beiblätter, 1883) in modo meno diretto e con risultati alquanto diversi, perchè era più esteso lo scopo delle loro esperienze.

Per la differenza di potenziale esterna fra lo zinco amalgamato ed il rame elettrolitico, ho trovato

$$V(\text{Zn amalgamato}) - V(\text{Cu elettrolitico}) = 0{,}94\,.$$

Valori notevolmente minori (fino a 0,3 Volt e meno) si trovano con zinco e rame comune, ma anche per lo zinco amalgamato e per il rame elettrolitico, a seconda del grado d'amalgamazione, si ottengono valori alquanto diversi.

Quindi nella coppia completa, trascurando la differenza di potenziale tra le due soluzioni si hanno approssimativamente i seguenti potenziali esterni:

Cu_0	Zn	$Zn\,Cl_2$	$Cu\,Cl_2$	Cu
0	0,94	1,04	1,04	0,98

Misurando direttamente la differenza di potenziale, ponendo i due poli in comunicazione coi quadranti, ottenni invece 1,01 Volt.

Valori poco diversi ottenni per la coppia Daniell coi solfati.

In quanto al valore dei potenziali interni, i suddetti risultati non offrono nessun indizio; il fatto che l'aria si comporta rispetto ai metalli in modo

poco diverso dagli elettroliti è compatibile con qualsiasi valore dei potenziali interni.

Invece del tubo di carta bagnata di soluzione, ho fatto uso altresì di un vaso poroso da pile vuoto, immerso fin all'orlo in un recipiente pieno della soluzione, mentre il tubo di zinco o rame era provvisto di un uncino pure di zinco o rame pescante nella soluzione stessa e posto in comunicazione col suolo.

Esploravo nel modo solito il potenziale nell'interno del vaso poroso e nell'interno del tubo di zinco, e per evitare che le goccie s'accumulassero in fondo al vaso poroso questo, (come pure il recipiente esterno, che era una boccetta senza fondo, rovesciata) era forato e provvisto di un tubetto di scarico masticiato e attraversante il tappo che chiudeva il foro del recipiente. Con questa disposizione, che sarebbe utile per liquidi corrosivi come l'acido nitrico o solforico, ottenni tuttavia valori poco concordi, il potenziale variava col tempo, colla profondità dell'orifizio del collettore nel vaso poroso, ed allorchè si bagnava maggiormente mediante una pipetta la parte interna del vaso poroso; forse la piccola differenza di potenziale fra la soluzione e l'aria è diversa pei menischi che si formano nei pori del vaso e per una superficie quasi piana ed estesa del liquido.

Un'altra disposizione che mi pare interessante, adatta specialmente per esperienze di dimostrazione è la seguente: Due dischi, uno di rame, l'altro di zinco, ben puliti, di 30 cm. circa di diametro, erano fissati sopra una tavoletta di sostegno in modo che stessero invariabilmente, paralleli, alla stessa altezza, a distanza di 10 cm. Disponendo fra essi il tubo d'efflusso del collettore in modo che l'orifizio si trovi circa 1 cm. al di sopra della linea dei centri, il potenziale accusato dal collettore varierà se si sposta secondo la linea dei centri il tubo del collettore o il sistema dei due dischi, facendo scorrere la tavoletta di sostegno lungo apposita guida.

Così usando un elettrometro di Mascart che dava una deviazione di 76.1500 mm. per Volt, la posizione dell'ago fu a 485 quando la vena liquida era ad 1 cm. dallo zinco, a 461 quando distava 1 cm. dal rame. La differenza di potenziale corrispondente a 24 divisioni era 8 decimi della differenza totale fra zinco e rame che risulta di $30/76 = 0{,}4$ Volt; una differenza di potenziale maggiore sarebbe risultata pulendo meglio o amalgamando lo zinco. Usando due dischi, entrambi di zinco o entrambi di rame e ricoprendo uno di essi con un disco di carta da filtro bagnata di soluzione di un sale dello stesso metallo, si può così dimostrare e misurare la differenza di potenziale esterna fra metallo e soluzione.

I due dischi possono essere altresì disposti orizzontalmente, uno accanto all'altro, con un foro e un corto tubo nel mezzo per il libero passaggio delle goccie; in questo caso se esse si formano nel piano del disco o un po' al di sotto (nel corto tubo) il collettore indicherà il potenziale esterno del disco. Invece di uno dei dischi si potrà usare una bacinella di vetro o di porcellana,

con un foro e tubo nel mezzo (quali si usano coll'acido solforico negli essiccatori) ripiena del liquido da sperimentare.

Mi son servito di questa disposizione per determinare il potenziale proprio del collettore a mercurio in modo analogo a quello usato pel collettore ad acqua.

La bacinella, di 15 cm. di diametro, il cui tubo centrale era stato molato in modo che l'orlo fosse più basso dell'orlo della bacinella e con spigoli vivi, era disposta ben orizzontalmente su un treppiedi ed era ripiena di mercurio, il cui livello superava alquanto l'orlo del tubo centrale e che mediante un filo di platino era messo in comunicazione con la coppia di quadranti a zero. Il collettore era simile a quello usato per l'acqua, ma con una boccetta, pure isolata, di minor capacità, ripiena di mercurio, che per il filo di platino saldato nel sifone era in comunicazione colla coppia isolata di quadranti. Il tubo d'efflusso del collettore si trovava al di sopra della bacinella, nel mezzo, a tale altezza che le goccie si formassero un po' sotto il livello del mercurio della bacinella. Anche in tali condizioni l'elettrometro indica un potenziale di circa $+0{,}1$ Volt, e siccome si passa dall'uno all'altro quadrante mediante la serie simmetrica: ottone, mercurio del collettore (aria)', (aria)'', mercurio della bacinella, ottone, per spiegare il suddetto potenziale bisogna ammettere che la differenza di potenziale fra il mercurio della vena e l'aria adiacente sia diversa da quella fra il mercurio della bacinella e l'aria adiacente, forse per il rinnovarsi continuo della superficie del mercurio della vena. Ho fatto effluire altresì il mercurio in una cassa di rame al potenziale zero che circondava l'elettrometro, ottenendo in questo una deviazione corrispondente da 0,1 a 0,2 Volt. Non m'è parso che l'uso del collettore a mercurio, pur essendo meno comodo di quello ad acqua, presentasse nessun vantaggio su questo nella misura delle differenze di potenziale. In quanto alla misura di un solo potenziale dell'aria, anche supponendo nulla la differenza di potenziale interna fra ottone, platino e mercurio, si può dubitare se il potenziale della vena sia o no lo stesso di quello dell'aria adiacente, considerato che l'aria si comporta rispetto ai metalli per molti rispetti come gli elettroliti.

Ho cercato inoltre di determinare la differenza di potenziale interna (che è la sola efficace) fra gli stessi metalli e soluzioni, sia mediante la formula di Hehlmoltz: $V = C/e + T dV/dT$, sia mediante la formula $V = (C - c)/e$ (che deriva dal solo 1° principio di termodinamica e che perciò vale anche per effetti chimici irreversibili) dove V rappresenta la differenza di potenziale cercata, C la quantità di calore che genererebbe l'effetto chimico prodotto dal passaggio della quantità e di elettricità quando lo stesso effetto avvenisse senza produzione di corrente, c la quantità di calore locale che si manifesta presso l'elettrodo (astrazione o deduzione fatta dall'effetto Joule) al passaggio della quantità e di elettricità che potrà essere, per semplicità, l'unità elettrochimica che fa deporre o sciogliere 1 grammo equivalente di metallo.

Secondo le determinazioni preliminari eseguite finora, sebbene il termine $T dV/dT$ dell'equazione di Helmoltz così per lo zinco come per il rame immersi nelle soluzioni dei rispettivi solfati e cloruri risulti molto maggiore che non per la Daniell (perchè in questa le due variazioni poco diverse e dello stesso segno si distruggono in massima parte), tuttavia esso è piccolo e non tale da cambiare notevolmente il valore del 1° termine C/e. Allo stesso risultato conducono le determinazioni calorimetriche di c per cui risulterebbe che almeno approssimativamente le suddette differenze di potenziale sono proporzionali ai calori di combinazione degli elettrodi. Ma queste esperienze dovranno essere ripetute con maggior cura ed in migliori condizioni e saranno oggetto di altra Nota, se i suddetti risultati riceveranno conferma.

Fisica — *Sui fenomeni di luminescenza in alcune sostanze organiche.* Nota di A. Pochettino, presentata dal Socio P. Blaserna.

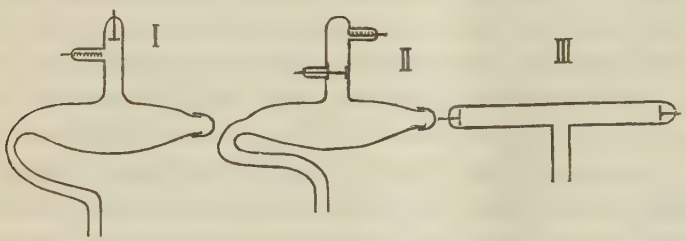
Durante lo studio dei fenomeni di luminescenza che presentano alcune sostanze organiche nei tubi a vuoto percorsi da scariche elettriche ho osservato alcuni fenomeni, l'esposizione dei quali forma l'oggetto della presente Nota preliminare.

1. Nei trattati si dice [1] ordinariamente che finora non si conosce alcun liquido fosforescente tranne forse, secondo Dewar [2], l'ossigeno liquefatto; è d'altra parte noto [3] come il nitrato di uranio, il quale dà nel fosforoscopio una bella luce verde, non dia più luminescenza di sorta se fuso e ricominci a darne appena di nuovo è allo stato solido. Ciò indica dunque che nei fenomeni della luminescenza oltre la qualità e la quantità dei componenti le ultime particelle in cui possiamo immaginare suddiviso il corpo luminescente, oltre la temperatura e lo speciale modo di eccitazione e tutte le altre condizioni le cui influenze del resto non sono ancora del tutto note, entri in giuoco anche lo stato di aggregazione di detto corpo o almeno del solvente.

2. Comincio subito col far notare come non sia esatto il dire che nessun liquido è fosforescente; in una Nota precedente [4] ho riferito come l'olio minerale che si usa ordinariamente nella pompa Geryk e quale lubrificante nei motori ad essenza e che presenta alla luce ordinaria una marcata fluorescenza verde leggermente giallastra, dà sotto i raggi catodici una

(1) Kayser, Handbuch der Spektroskopie, vol. II, pagg. 600, 646 e 647 (1908).
(2) Proc. Roy. Soc. London, *55*, pag. 340 (1904).
(3) Becquerel, Ann. chim. et phys. (3), *57*, pag. 40, 124 (1859).
(4) Rend. Acc. Lincei (5), 14, II sem. (1905) pag. 222.

luminescenza vivissima colore bleu scuro, la quale sparisce sensibilmente nello stesso tempo col cessare dell'eccitazione; quest'olio, solidificato alla temperatura dell'aria liquida (1), dà ancora sotto i raggi catodici una luminescenza molto vivace, simile per il colore a quella ottenuta allo stato liquido, *ma persistente dai 5 ai 10 secondi dopo cessati i raggi catodici.* Ecco già un indizio dell'influenza dello stato di aggregazione della sostanza luminescente (o del suo solvente?) sulle modalità della luminescenza emessa: *lo smorzamento delle vibrazioni costituenti la luce emessa è minore*, almeno nel caso di quest'olio minerale, *allo stato solido che non allo stato liquido;* questo comportamento è molto analogo a quello delle gelatine fluorescenti preparate dal Wiedemann (2), le quali solidificate presentano invece la fosforescenza ossia la fotoluminescenza persistente. Un altro fatto che dimostra come lo stato di aggregazione influisca sulla luminescenza si ha nel comportamento della cera ordinaria: ho trovato che questa emette allo stato solido una catodoluminescenza color celeste chiaro giallastro e allo stato liquido colore bleu scuro.



3. Passo ora alla descrizione dei fenomeni osservati in alcune altre sostanze organiche; i tubi usati nelle presenti ricerche sono quattro: uno a raggi catodici (I) e uno a raggi anodici (II) del tipo costruito dalla ditta Leybold's Nachfolger, un tubo orizzontale ad elettrodi piani simmetrici (III) e infine un tubo in cui si poteva variare la distanza fra catodo e sostanza come venne già da me descritto in altro luogo (3); tutti vennero eccitati con un rocchetto di induzione da 5 centimetri di scintilla, e i cambiamenti di stato nelle sostanze studiate vennero ottenuti coll'azione termica degli stessi raggi catodici.

Antracene. La sostanza adoperata proviene dalla fabbrica Schuchardt, è costituita di laminette monocline bianche, fortemente fluorescenti in violetto alla luce ordinaria. Al fosforoscopio di Becquerel dà una luce bleu-verdastra ottenibile solo a grandi velocità di rotazione. Se si fonde si ha

(1) Nella Nota citata c'è un errore di stampa: nella nota invece di: « a 190° » bisogna leggere « a — 190° ».

(2) Winkelmann's Handbuch d. Physik, *Optik. Luminescenz.*

(3) Vedi Nuovo Cimento, ottobre 1909.

un liquido leggermente bruno-verdastro trasparentissimo, il quale raffreddato, vicino alla solidificazione, e *solo allora*, diventa fluorescente in verde vivace che ricorda la fluorescenza delle soluzioni alcaline di fluoresceina. Sotto l'effluvio da una punta elettrizzata è luminescente in violetto; se lo si lascia esposto molto a lungo alla luce e all'aria l'antracene comincia man mano a dare una fluorescenza verdastra anzichè violetta. Esposto ai raggi catodici nel tubo I, l'antracene dà dapprima una luminescenza verde-chiara, dopo pochi secondi in mezzo compare una macchia rosso-bruna che poi dilaga; infine, sempre nel mezzo, ricompare una macchia verde. Nel tubo a vuoto l'antracene non fonde, ma sublima e proietta intorno delle pagliuzze a luminescenza catodica verde; il vapore man mano si deposita sulle pareti del tubo in una polvere biancastra a luminescenza catodica giallo-arancio; i punti dove comincia la sublimazione danno una luce colore giallo-bruno.

Ai raggi anodici nel tubo II l'antracene emette dapprima una luminescenza rosso-marrone debolissima; si forma poi nel mezzo una macchia rosa-chiara che perdura quanto dura l'eccitazione senza mutamenti.

Fenantrene. La sostanza studiata proviene da Schuchardt e si presenta in laminette monocline biancastre, lucenti, fluorescenti in violetto alla luce ordinaria. Posto nel tubo a vuoto I, comincia ad emettere una luce color violetto anche quando la scarica ha l'aspetto di un filamento rosso teso fra gli elettrodi. Quando tutto il tubo è pieno di una luminosità violetta, il fenantrene emette una luce celeste, la quale poi, al primo delinearsi della luminescenza catodica verde sul vetro, diventa biancastra. Continuando a far agire i raggi catodici si ha nel mezzo una macchia celeste verdastra che dilaga; successivamente compare nel centro una macchia violetta proprio là dove il fenantrene comincia a fondere; i vapori, che si depositano in polvere giallo-bruna, dànno una luminescenza catodica celeste-violetta.

Nel tubo II a raggi anodici il fenantrene dà una luminescenza celeste-chiara, poi si forma in mezzo una macchia rosa che dilaga, e infine, sempre nel mezzo, diventa bianca.

Fluorene. Esposto nel tubo I a raggi catodici, quando la scarica ha l'aspetto stratificato di colore rosa, il fluorene comincia a dare una luminescenza violetta vivace, la quale, al crescere del vuoto, va diventando sempre più chiara: quando compare la luminescenza catodica verde sul vetro, il colore della luce emessa diventa celeste chiaro. Nel vuoto il fluorene non fonde, ma sublima, e nei punti ove la sublimazione comincia, emette di nuovo luce violetta; le piccole pagliuzze che si partono da quei punti hanno luminescenza catodica celeste.

Retene. Il campione studiato proviene da Schuchardt e si presenta sotto forma di laminette monocline biancastre lucenti; è alterabile alla luce diventando bruno-giallastro e presenta alla luce ordinaria una fluorescenza violetta debolissima.

Se si fonde del retene in una provetta e poi lo si osserva lateralmente ci si accorge che quando è prossimo alla solidificazione, e *soltanto allora*, è fluorescente in violaceo (1). Una grossa lamina di retene esposta nel tubo ad elettrodi simmetrici (III), ad egual distanza da questi, comincia ad emettere una luminescenza violetta su tutte e due le faccie non appena la scarica nel tubo prende la forma di un fascio di scintille violette; questa luminescenza aumenta considerevolmente di intensità quando si è formata nel tubo la scarica rossa stratificata. Al primo comparire della luminescenza verde sulle pareti del tubo, la luce emessa del retene è color rosa violaceo sulla faccia rivolta al catodo ed è scomparsa sull'altra. Evidentemente questa seconda luminescenza è veramente dovuta ai raggi catodici mentre la prima si deve forse agli « Entladungsstrahlen » di E. Wiedemann. Nel tubo a raggi catodici (I) un pezzo di retene con superficie più grande del catodo, a vuoto imperfetto dà una luminescenza bleu scura su tutta la superficie; spingendo il vuoto, non appena comincia a formarsi netto il fascio di raggi catodici, in corrispondenza a questo sulla superficie del retene si forma un'area emettente luce rossa, rimanendo la luce bleu tutto all'intorno; poi l'area rossa si estende e nel centro compare una macchia celeste-verdastra; continuando a far agire i raggi catodici, la temperatura raggiunta dal retene lo porta alla fusione nel centro e là dove questa comincia si ha di nuovo una luminescenza bleu scura. La superficie del retene dopo il trattamento ai raggi catodici rimane leggermente bruna; il vapore che si svolge durante la fusione si va a depositare sulle pareti del tubo e presenta ai raggi catodici una bella luminescenza violetta. Il retene, fuso e solidificato, presenta ai raggi catodici lo stesso comportamento di quello a scaglie: se, dopo fuso ai raggi catodici, lo si lascia raffreddare e lo si espone allo stesso trattamento già descritto, a vuoto crescente, si ottiene la stessa serie di colorazioni, dunque nella fusione sotto i raggi catodici non avviene una decomposizione o una trasformazione chimica stabile che influisca sui fenomeni di luminescenza e la ragione dei fatti osservati va solo ricercata nelle condizioni della scarica e nello stato di aggregazione della sostanza studiata.

Ai raggi anodici il retene dà una luminescenza rosso-arancio vivace che dal punto ove battono i raggi, va lentamente estendendosi; poi diventa celeste nel centro e rimane in tali condizioni, cioè celeste in mezzo e rosa-arancio intorno, finchè dura l'eccitazione.

Posto nel tubo a distanza variabile fra catodo e sostanza, il retene,

(1) Il sig. W. Arnold (Wied. Ann., *61*, pag. 313, 1898) dice che il retene emette delle radiazioni, analoghe ai raggi Becquerel, capaci di ionizzare l'aria; v. Schweidler (*Phys. Zeit.*, p. 521, 1903) non è però riuscito a confermare ciò; credo che il risultato ottenuto dal sig. Arnold sia dovuto al notevole effetto fotoelettrico che è caratteristico (vedi: A. Pochettino, Rend. Acc. Lincei, 1906) di tutte le sostanze del gruppo dell'antracene.

vicino o lontano dal catodo, comunque si rovesci la scarica, *a vuoto basso* dà sempre luminescenza bleu scura. Questa si conserva tale anche sotto i raggi catodici fino ad una distanza di circa 30 cm. dal catodo, a 25 cm. comincia a diventare rosata qua e là e a 13 cm., prima che cominci la fusione, diventa rosa-violacea. Continuando a far agire i raggi catodici in tali condizioni per un certo tempo, la luminescenza comincia a diventare celeste e poi, iniziata la fusione, diventa bleu. Ho ripetuta sul retene l'esperienza che Trowbridge [1]) fa sul cloruro di Litio concentrando i raggi catodici sulla sostanza da studiare con un opportuno campo magnetico. Questo era prodotto da una bobina avvolta intorno al tubo in corrispondenza al pezzo di retene; ho verificato che allo stabilirsi del campo magnetico le macchie si restringevano e tutto il processo di cambiamento di colore veniva accelerato. Anche esposto all'effluvio da una punta elettrizzata il retene dà una luminescenza bleu scura.

4. Oltre a queste sostanze del gruppo dell'antracene vennero esaminate alcune altre sostanze tutte pure capaci di dare, in soluzioni convenienti, la fluorescenza ordinaria; esse vennero esaminate nel tubo I a raggi catodici.

Alizarina. Comincia ad emettere luce contemporaneamente al vetro del tubo e dà una luminescenza colore rosso-cupo, debole, istantanea, difficile; la sostanza dopo l'esposizione non subisce alcuna alterazione visibile.

Anidride ftalica. Comincia anch'essa ad emettere luce contemporaneamente al vetro e dà una luminescenza rosa-violacea; nei punti dove comincia la fusione il colore della luce emessa diventa celeste scuro.

Acido antranilico. Allo stato solido non emette luminescenza catodica di sorta; *quando comincia a fondere dà una luce colore bleu*, che, quando la fusione è completa, diventa celeste chiaro. I vapori di acido antranilico dànno una luminescenza catodica bleu scuro.

Rodamina. Questa sostanza comincia ad emettere una luminescenza rosso-mattone qnando il tubo a vuoto è ripieno ancora di una luminosità violetta; il colore si mantiene lo stesso ai raggi catodici intensi; ma, *quando comincia la fusione, la luminescenza cessa completamente.* Dalla sostanza a questo punto si svolgono dei vapori luminescenti in celeste chiaro che in parte vanno sulle pareti del tubo e in parte si tengono sulla sostanza come uno strato nettamente limitato di nebbia densa immobile. Mi è stato impossibile per ora studiare meglio il fenomeno per il deposito bianco opaco che i vapori formano sulle pareti del vetro del tubo.

α-Naftilammina. Ai raggi catodici dà una luminescenza celeste-chiara, difficile, debole da principio; prolungando l'esposizione essa si va facendo sempre più vivace fino alla fusione e allora diventa bleu.

[1]) Amer. Journ. of Science, *25*, pag. 141 (1908).

α-Naftolo. Quando la scarica nel tubo a vuoto ha ancora l'aspetto violaceo diffuso, questa sostanza comincia ad emettere una luce rosso-giallastro debole; quando compaiono distinti i raggi catodici, la luce emessa assume un colore fior di pesco ed è vivace; diventa poi celeste e debolissima alla fusione.

β-Naftilammina. Comincia ad emettere una luce bleu anche quando la scarica nel tubo a vuoto è filiforme tesa fra i due elettrodi; il colore della luminescenza non cambia neppure quando avviene la fusione. I vapori annessi dànno una luminescenza violetta; dopo questa esposizione ai raggi catodici la sostanza, di bianca che è, rimane colorata in giallo.

Ftalimide. Ai raggi catodici molto intensi dà una luminescenza bianca, che diventa colore celeste violaceo là dove comincia la fusione. Di bianca che è, la sostanza, dopo l'esposizione rimane colorata in giallo.

Eufosfina. Dà sotto i raggi catodici una luminescenza color rosso-ocra, debole, *che scompare là dove comincia la fusione.*

Acido amidonaftoldisolfonico. Ai raggi catodici dà una luminescenza color-violaceo molto chiaro che rimane tale anche lasciando agire per molto tempo l'eccitazione. Non riuscii a portarlo alla fusione sotto i raggi catodici.

Acido-β-naftol-β-solfonico. Questa sostanza dà una luminescenza catodica color bianco, che diventa celeste là dove comincia la fusione.

Naftolo. Ai raggi catodici dà una luminescenza color rosa-violaceo; dopo un po' di tempo si forma in mezzo una macchia color celeste-verdastro che va man mano estendendosi mentre in mezzo compare una macchia violacea che si fa più scura nei punti dove comincia la fusione. I vapori emessi dànno una luminescenza colore rosa-violaceo; l'esposizione ai raggi catodici dà una leggera colorazione bruna alla sostanza.

Vasellina. Ai raggi catodici dà una luminescenza colore celeste violaceo che non cambia anche alla fusione completa.

Naftalina. Presenta ai raggi catodici una luminescenza colore rosa-pallido, debole, istantanea, difficile ad ottenersi.

5. La luminescenza emessa dalle lamine monocline dell'antracene e del fenantrene e dai prismi trimetrici dell'anidride ftalica e della α-naftilammina non presentano traccia alcuna di polarizzazione sensibile.

6. Il comportamento di queste sostanze nei tubi a vuoto induce ad ammettere che nella maggior parte di esse lo stato di aggregazione ha una influenza marcata sul colore della luminescenza catodica; infatti quasi tutte queste sostanze nel momento della fusione dànno una luminescenza di colore diverso da quella emessa allo stato solido e questo cambiamento di colore non si può ascrivere ad un'alterazione chimica permanente subita o per l'azione diretta dei raggi catodici o per il riscaldamento da questi prodotto, poichè se si lascia solidificare la sostanza dopo questo trattamento e poi la si espone nuovamente all'azione dei raggi catodici, il colore della lu-

minescenza emessa è di nuovo quello che compete allo stato solido e, continuando l'azione dei raggi, si ha di nuovo lo stesso cambiamento di colore osservato prima. Oltre questo cambiamento di tinta, un'altra prova dell'influenza dello stato di aggregazione sulla luminescenza emessa si ha nel fatto che in quasi tutte le sostanze le luminescenze catodiche emesse allo stato di vapore. liquido e solido, sono di colore affatto diverso; infine, per esempio, l'acido antranilico che, allo stato solido, non emette luminescenza catodica ne emette una bleu alla fusione; d'altra parte la rodamina e l'eufosfina sono luminescenti allo stato solido e non alla fusione. Noto ancora come il retene e l'antracene fusi non siano affatto fluorescenti alla luce ordinaria, e lo diventino soltanto allo stato di soprafusione con un colore che non è quello che dànno poi allo stato solido.

Quando il vuoto del tubo non è ancora giunto al punto corrispondente alla luminescenza verde del vetro del tubo, talvolta anche quando la scarica ha l'aspetto filiforme fra gli elettrodi e per la disposizione del tubo non investe assolutamente la sostanza studiata, vi sono nel tubo delle radiazioni (Entladungsstrahlen o luce ultra violetta?) che possono determinare la luminescenza in alcune sostanze, luminescenza però in generale *diversa da quella prodotta poi dai raggi catodici ordinari.* Continuando a fare il vuoto in un tubo ad elettrodi simmetrici, e colla sostanza nel mezzo fra di essi, si nota che sulla faccia di questa rivolta all'anodo a un certo punto, che corrisponde alla comparsa della luminescenza verde sul vetro, scompare ogni luminescenza, mentre sulla faccia rivolta al catodo non si notano variazioni brusche, ma cambiamenti di colore che si succedono con continuità man mano che ai primi raggi si succedono i raggi catodici di energia sempre maggiore, come è provato dalle esperienze compiute sul retene sia esponendo questo a distanze diverse dal catodo sia concentrando su di esso i raggi catodici con un campo magnetico opportunamente disposto.

I cambiamenti di colore che si succedono durante il progredire della rarefazione nel tubo interessano tutta la superficie esposta verso il catodo anche se quella è quattro o cinque volte maggiore dell'area di questo. Se si considerano nei successivi aspetti della scarica nel tubo i seguenti stadî: I. scarica plurifiliforme violetta; II. scarica unica rossa; III. scarica rosa stratificata; IV. scarica violetta occupante tutto il tubo; V. inizio della luminescenza verde sul vetro del tubo, alcuni esempî della successione di colori che si osservano si possono vedere qui raccolti:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Antracene . .	—	—	—	verde-chiaro	verde
Fenantrene . .	—	violetto	violetto	celeste	bianco
Fluorene . . .	—	—	violetto	bleu	celeste
Retene	—	bleu	bleu	violetto	rosso
α-Naftol . . .	violetto	—	—	rosso-giallo	rosso-violaceo

Una volta che il tubo è giunto al vuoto catodico, lasciando continuare l'eccitazione, prima di giungere alla fusione, si hanno altre variazioni di colore la cui entità varia da sostanza a sostanza. Ciascuna di queste variazioni di colore comincia sempre bruscamente in una piccolissima area in corrispondenza al centro della zona colpita dal fascio di raggi catodici e si va poi gradatamente estendendo a tutta la superficie mentre in mezzo compare la nuova colorazione; riporto qui alcuni esempî, avvertendo che la colorazione scritta in corsivo corrisponde alla fusione della sostanza:

Antracene	verde	rosso-bruno	verde	*giallo-bruno*
Fenantrene	bianco	celeste-verdastro	*violetto*	—
Fluorene .	celeste	*violetto*	—	—
Retene .	bleu scuro	rosso	celeste-verdastro	*bleu scuro*
α-Naftolo.	rosa-violaceo	*celeste*	—	—
Naftolo .	rosa-violaceo	celeste-verdastro	*violetto*	—

Variazioni di colore dello stesso genere vennero osservate anche ai raggi anodici; per esempio:

Antracene	rosso-marrone	rosa	—
Fenantrene	celeste	rosa	bianco
Retene .	rosso-arancio	celeste	—

Non ho potuto finora trovare la ragione di queste variazioni di colore per la difficoltà che si incontra nelle osservazioni causa l'impedimento che all'osservazione un po' minuta produce il depositarsi del vapore della sostanza sulle pareti del tubo a vuoto; questo vapore forma una patina opaca e per di più luminescente molto vivacemente per conto proprio.

Fisico-chimica. — *Tensioni di vapore a bassa temperatura* [1].

Nota di Luigi Rolla, presentata dal Corrispondente A. Garbasso.

1. Per una reazione che avvenga, in un sistema omogeneo, secondo lo schema:

$$(1) \qquad \nu_1 a_1 + \nu_2 a_2 + \cdots = \nu'_1 a'_1 \cdots$$

la costante di equilibrio K soddisfa alla condizione:

$$(2) \qquad q = -\mathrm{RT}^2 \frac{d \ln \mathrm{K}}{d\mathrm{T}}$$

dove q è il calore svolto, R la costante dei gas e T la temperatura assoluta. Per ciascuna sostanza che prende parte alla reazione definita dalla (1) il

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisico-Chimica dell'Università di Berlino, diretto dal prof. Nernst.

calore di vaporizzazione è dato dall'equazione di Clausius-Clapeyron:

$$\lambda = T \frac{dp}{dT} (v - v_0) \tag{3}$$

che, ponendo

$$p = \xi RT \qquad \text{con } \xi = \frac{1}{v}$$

e trascurando v_0, troppo piccolo in confronto a v, si trasforma nella

$$\lambda - RT = RT^2 \frac{dln\,\xi}{dT} . \tag{4}$$

Ora, ammettendo che

$$q' = \lambda - RT = \lambda_0 + aT + bT^2 + cT^3 + \cdots \tag{5}$$

si ha, arrestando lo sviluppo al secondo termine,

$$\frac{d\lambda}{dT} = a + R + 2bT = H_v - h_0 + R \tag{6}$$

con

$H_v = \alpha + 2\beta T$ (calore molecolare del vapore a volume costante). (7)

$h_o = \alpha_0 + 2\beta_0 T$ (calore molecolare della forma di condensaz. del vapore). (8)

e quindi, per integrazione

$$ln\,\xi = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{\alpha - \alpha_0}{R} ln T + \frac{\beta - \beta_0}{R} T + \cdots + i \tag{9}$$

essendo i una costante.

Un ragionamento del tutto analogo, conduce ad esprimere l'integrale della (2) colla

$$ln K = -\frac{q'_0}{RT} + \frac{\Sigma\nu\alpha}{R} ln T + \frac{\Sigma\nu\beta}{R} T + \cdots + I \tag{10}$$

dove I rappresenta la costante d'integrazione.

Il lavoro massimo della reazione isotermica e reversibile viene espresso da

$$A = RT\,(ln K - \Sigma\nu\, ln\,\xi)$$

e il calore svolto

$$q = q'_0 - \Sigma\nu\,(\lambda - RT) .$$

Ammettendo, secondo la teoria di Nernst [1] che

$$\lim_{T=0} \frac{dA}{dT} = \lim_{T=0} \frac{dq}{dT} , \tag{12}$$

[1] Gött, Nachr. Heft I (1906); *Experim. and theoret. applications of Thermodynamics to Chemistry*, London 1907; Theoretische Chemie 1909, pag. 699 e segg.

si ottiene, con facili trasformazioni

$$\Sigma \nu i = \mathrm{I}. \tag{13}$$

La costante d'integrazione della (2) si lascia dunque esprimere mediante la somma delle costanti che risultano dall'integrazione della (3) applicata a ciascuna delle sostanze che entrano nella reazione. Questa costante ha un notevole significato nella teoria. Ad essa Nernst dette il nome di « costante chimica », e la determinazione delle tensioni di vapore viene ad assumere una importanza fondamentale.

La formula che permette di calcolare con grande approssimazione le curve di tensione di vapore viene dedotta dal Nernst integrando la (3) e ponendo

$$p\,(v - v_0) = \mathrm{RT}\left(1 - \frac{p}{\pi}\right) \tag{14}$$

e

$$\lambda = (\lambda_0 + 3,5\mathrm{T} - \varepsilon \mathrm{T}^2)\left(1 - \frac{p}{\pi}\right). \tag{15}$$

Si ha così

$$\log_{10} p = -\frac{\lambda_0}{4,571}\,\mathrm{T} + 1,75 \log \mathrm{T} - \frac{\varepsilon \mathrm{T}}{4,571} + \mathrm{C} \tag{16}$$

dove p indica la tensione di vapore in atmosfere alla temperatura assoluta T, e λ_0, ε, C sono delle costanti.

La (14) è ricavata empiricamente, e in essa v è il volume molecolare del vapore, v_0 quello del liquido, e π la pressione critica. Nella (15), λ_0 è il calore di condensazione allo zero assoluto ed ε una costante. Ricordando le (5), (6), (7), (8), si ha

$$\lambda = \lambda_0 + (\mathrm{R} + \alpha - \alpha_0)\,\mathrm{T} + (\beta - \beta_0)\,\mathrm{T}^2$$

e si pone

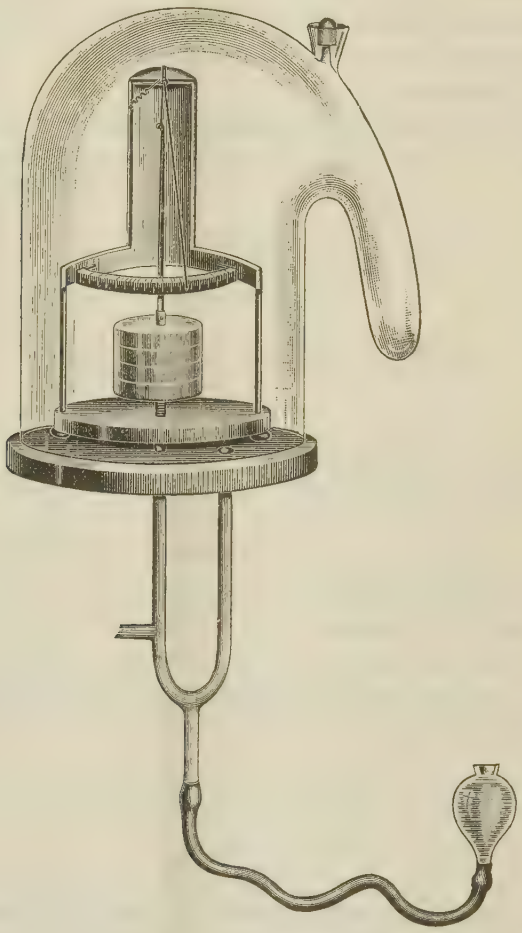
$$\mathrm{R} + \alpha - \alpha_0 = 3,5$$

in seguito a considerazioni fondate sulla teoria cinetica, le quali portano ad ammettere che allo zero assoluto, il calore molecolare del vapore a pressione costante superi di 3,5 grammi-calorie il calore molecolare della sostanza condensata.

2. L'apparecchio che ho adoperato fu costruito nell'Istituto di Fisico-Chimica di Berlino su disegno del prof. Nernst. Esso consta essenzialmente di quattro scatolette metalliche sovrapposte in comunicazione, mediante un tubo di vetro che si unisce alla più bassa, colla pompa a mercurio (fig.).

La più alta è connessa con un'asticella di ottone che finisce con un sottile filo di rame saldato con un asse mobile sopra due coltelli. Una spiralina fa da contrappeso. L'asse mobile porta un ago sottile che si muove

sopra una scala, in seguito alle deformazioni elastiche delle scatolette. Una campana di vetro, la cui forma si vede chiaramente nella figura, è incollata al piano su cui posa l'apparecchio, ed è in comunicazione colla pompa. Con questa viene dunque ad essere unito un tubo ad U a cui si attacca, inferiormente, un tubo di gomma che termina in un piccolo serbatojo di mer-



curio, il quale vien posto circa un metro più basso dell'apparecchio. Mentre si fa il vuoto, il mercurio sale, e quando il vuoto è completo, si alza il serbatojo fino ad isolare le due branche del tubo ad U. Con un dispositivo facile ad imaginarsi che è stato soppresso, per semplicità, nella figura, s'impedisce che qualche bolla d'aria, diffondendo attraverso il tubo di gomma, penetri nell'apparecchio. Basta perciò saldare l'appendice del tubo ad U perpendicolarmente all'asse di un tubo di vetro più grosso e lungo pochi centimetri e diretto all'insù, il quale sia da un'estremità chiuso alla lampada e dall'altra

saldato ad un piccolo tubo a cui si attacca la gomma. In tal modo si viene ad avere una celletta, compresa fra due colonne di mercurio, dove si potrà fermare l'aria.

La sostanza da esaminare si versa nella provetta in cui termina la campana sopraricordata mediante un'apertura costituita da un piccolo tubo su cui poi viene ad adattarsi un tappo smerigliato. Un minuscolo serbatojo saldato inferiormente al tubetto, permette di chiudere col mercurio a perfetta tenuta.

Raggiunta la temperatura alla quale si ritiene che la sostanza non abbia un'apprezzabile tensione di vapore, dopo aver fatto il vuoto completo nello apparecchio si toglie la comunicazione fra la campana e la scatoletta, e si fa la lettura della scala. Dopo si porta la sostanza ad una temperatura alla quale si vuol misurarne la tensione di vapore e si conta il numero dei gradi di cui si sposta l'ago. Indi si ripetono le due letture un numero grande di volte affine di eliminare, per quanto è possibile, le cause di errore.

Ma intanto, per avvicinarsi di più al funzionamento ideale dell'apparecchio, bisogna che esso sia mantenuto completamente secco, e ciò si ottiene ponendo, tra la pompa e il tubo ad U un tubo di anidride fosforica.

La scala è divisa in 100 gradi. Per trovare la pressione espressa in millimetri di mercurio a cui corrisponde un grado, basta tarare l'apparecchio con un manometro a olio di paraffina di densità nota. Questo manometro viene saldato al braccio del tubo ad U, che comunica colla campana mediante un prolungamento munito di un sottilissimo lungo capillare volto allo insù o lateralmente e provvisto di una chiavetta. Si fa il vuoto, si isolano scatolette dalla campana, e si manda, mediante il capillare, tanta aria nell'apparecchio necessaria per far deviare l'ago di un certo numero di gradi, e poi si misura con un catetometro la differenza fra l'altezza dell'olio nelle due branche del manometro. Si ebbero per es. i seguenti valori:

Numero di gradi	Mill. di olio	Mm. Hg.	$\frac{\text{Mm. Hg.}}{\text{gradi}}$
75,6	8,7	0,565	0,00714
68,85	7,95	0,517	0,00751
52,9	6,075	0,394	0,00746
40,3	4,45	0,289	0,00717
		Media	0,00730

Ciascun numero di questa tabella è la media tra parecchie osservazioni. Dunque si può ritenere che un grado della scala corrisponda a 0,00730 mm. di mercurio, e questa sensibilità si mantiene costante. Essa fu verificata spesse volte nel corso delle esperienze.

3. Le prime misure, fatte anche allo scopo di avere un controllo sulla bontà detl'apparecchio, furono eseguite sopra il ghiaccio, giacchè esistono per la tensione di vapore di questa sostanza molte determinazioni alcune delle quali recentissime e precise dovute a Scheel e Heuse (1).

La temperatura alla quale fu determinato lo zero della scala, ossia la uguaglianza della pressione nella campana e nelle scatolette, fu di — 80° centigradi, e fu raggiunta mediante una miscela, costantemente agitata, di alcool e di grandi quantità di acido carbonico solido.

Le diverse temperature poi, a cui furon fatte le misure si ottenevano pure con miscele di concentrazione variabile di alcool e CO_2 solido e venivano misurate con un termometro a pentano previamente tarato.

I risultati sono riassunti nella seguente tabella:

temperatura	tensione in mm. di Hg.
— 43,5	0,062
— 38,5	0,117
— 30,0	0,285

Dalle misure di Scheel e Heuse si ottengono, per interpolazione, i seguenti valori:

— 43,5	0,064
— 38,3	0,114
— 30,0	0,288

La concordanza è soddisfacente.

4. Ho eseguito delle misure sulla naftalina solida affine di investigare maggiormente il comportamento di questa sostanza in relazione alla tensione di vapore. È noto infatti che le determinazioni di Allen (2) e di Barker (3) portavano ad anomalie inspiegabili, essendochè solo per temperature superiori a 15°, i valori trovati concordavano con quelli teorici calcolati colla formula di Nernst. E precisamente le tensioni di vapore della naftalina a 0° C. e a 10°,5 sono assai poco diverse fra di loro, tantochè la prima supera del 177 % e la seconda del 24 % quella teorica. Ciò poteva far supporre che il metodo dinamico seguito dai due autori citati sia in difetto quando si tratta di piccole tensioni.

La naftalina adoperata proveniva da Kahlbaum. Fu cristallizzata dall'alcool, lavata ripetutamente con acqua distillata e poi purificata per riscaldamento a 130° C. Per le esperienze, lo zero della scala fu posto a — 20° C, e questa temperatura fu raggiunta con una miscela di cloruro sodico e ghiaccio. Il termometro adoperato era un ottimo termometro a mercurio, controllato.

(1) Ann. d. Physik (1909), XXIX, 723.
(2) Journ. Chem. Soc. Trans. 1900, vol. 77.
(3) Dissertation. Berlin, 1909.

Si ebbero i risultati seguenti:

t	p. (mm. Hg.)
0,0	0,008784
15,0	0,03806

La « costante chimica » si può calcolare, secondo la teoria di Nernst, colla formula

$$C = 1{,}1\ a$$

dove a è il coefficente della formula di Van der Waals:

$$\log \frac{\pi}{p} = a\left(\frac{\tau}{T} - 1\right) \tag{17}$$

essendo τ la temperatura critica. Quando si pone in questa espressione $\pi = 39{,}2$ atmosfere e $\tau = 741{,}2$, si ha

$$C = 3{,}566.$$

Così calcolò Barker [1] la costante C della formula (16) per la naftalina, giacchè è vero che la formula (17) vale solo per i liquidi, ma il valore di C non muta per lo stato di aggregazione. Coll'aiuto della (16) si ricava, dai dati sperimentali,

$$\varepsilon = 0{,}00431 \quad , \quad \lambda_0 = 15710 \text{ calorie.}$$

In tal modo si trova

t	p. (calcol. in mm. di Hg.)	p. trovato
0,0	0,0083	0,00878
15,0	0,0396	0,0381

5. Fu preso in esame il bromobenzolo e l'iodiobenzolo le cui tensioni di vapore, a partire da 30° C, furono misurate con grande precisione da Joung [2].

Le due sostanze furono purificate per distillazione ripetuta. Per l'iodiobenzolo si ebbero per il punto di ebollizione 187°,5 alla pressione di 745,4 mm. di mercurio.

Le mie misure erano completamente comparabili con quelle di Joung che aveva trovato

187,5°	sotto la	pressione di	744,1 mm.
187,6	»	»	746,3 »
188,05	»	»	752,7 » .

[1] Loc. cit., pag. 27.

[2] Journal Chem. Soc. 55, 486 (1889).

I risultati medî di misure, molte volte ripetute, sono:

temperatura	p. (trovato)
— 25°,8	0,0189
— 19,8	0,0310
— 11,5	0,0701
— 8,1	0,0887.

Le temperature furono misurate con un ottimo termometro a mercurio controllato, e lo zero della scala fu posto a — 80°,0.

Se si calcolano i valori di p dalla (16) si trova una completa concordanza tra la teoria e l'esperienza. Per il calcolo delle costanti λ_0, ε, C si presero tre punti della curva delle tensioni di vapore e precisamente quelli corrispondenti alla temperatura 160°,0 (Joung), 67°,46 (interpolazione) e — 25°,08 (Rolla). Si ebbe

$$\frac{\lambda_0}{R'} = 2676{,}9 \qquad R' = 4{,}571$$

$$\frac{\varepsilon}{R'} = 0{,}00403$$

$$C = 2{,}995$$

In tal modo è possibile costruire la seguente tabella:

t	p		t	p	
	calcolato	trovato		calcolato	trovato
— 25°,8	0,0189	0,0189	100°,0	50,12	50,44
— 19,8	0,0312	0,0310	110,0	73,62	74,04
— 11,5	0,0667	0,0701	120,0	105,9	106,15
— 8,1	0,0898	0,0887	130,0	147,5	148,96
			140,0	204,6	204,89
30.0	1,476	1,48	150,0	276,0	276,7
40,0	2,792	2,73	160,0	367,43	367,43
50,0	5,129	4,83	170,0	479,8	480,4
60,0	8,223	8.24	180,0	618,1	619,26
70,0	13,46	13,57	190,0	787,8	787,88
80,0	21.53	21,64	200,0	984,0	986,30
90,0	33,12	33,50			

Per il bromobenzolo si ha pure una buonissima concordanza tra l'esperienza e la teoria.

Le misure furono fatte su bromobenzolo di Kahlbaum che, purificato per distillazione, bolliva a 155°,4 sotto una pressione di 743,9 millimetri di mercurio, in completo accordo colle determinazioni di Joung. Si ebbero i seguenti valori:

t	p
— 26°,1	0,0956
— 20,0	0,164
— 18,5	0,186
— 17,7	0,191

Scegliendo, dalla curva delle tensioni di vapore i tre punti corrispondenti alle temperature 140°,0 (Joung), 60°,0 (Joung), — 20°,0 (Rolla) si hanno i seguenti valori per le costanti:

$$\frac{\lambda_0}{R'} = 2513{,}6 \qquad R' = 4{,}571$$

$$\frac{\varepsilon}{R'} = 0{,}004612$$

$$C = 3{,}227$$

Dunque si può calcolare la seguente tabella:

t	p		t	p	
	calcolato	trovato		calcolato	trovato
°			°		
— 26,1	0,0957	0,0956	100,0	141,5	141,23
— 20,0	0,164	0,164	110,0	199,8	199,26
— 18,5	0,1875	0,186	120,0	275,2	275,26
— 17,7	0,210	0,191	130,0	372,1	373,02
			140.0	496,02	496,02
30,0	5,76	5,67	150,0	645,2	651,0
40 0	10,06	10,00	160,0	836,8	840,8
50,0	16,89	16,92	170,0	1048,5	1071,6
60,0	27,59	27,54	180,0	1310,9	1349,3
70,0	43,25	43,31	190,0	1620,2	1679,9
80,0	66,46	66 01	200.0	1961,4	2070,1
90,0	97,86	97,80			

6. La grande sensibilità dell'apparecchio di Nernst e la precisione dei risultati che con esso si ottengono è dimostrata dalle misure soprariportate e si può ritenere che esso possa portare dei grandi vantaggi per la determinazione sperimentale degli equilibri coi soli dati termici. D'altra parte la formula proposta da Nernst per il calcolo delle tensioni di vapore ha ricevuto una nuova e brillante conferma.

Io desidero ringraziare il prof. Nernst per l'ospitalità gentile che egli mi ha accordato nell'Istituto di Berlino, e sopratutto per i benevoli consigli e l'amoroso interessamento di cui volle onorarmi.

Fisica. — *Sulle osservazioni sismiche.* Nota del dott. Antonino Lo Surdo, presentata dal Socio Ròiti.

Chimica. — *Composti del rame coll'albumina d'uovo.* Nota di Alberto Scala e Giuseppe Bonamartini, presentata dal Socio P. Blaserna.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sui gas estratti dal tufo radioattivo di Fiuggi.* Nota di G. Norzì e C. Porlezza, presentata dal Socio R. Nasini.

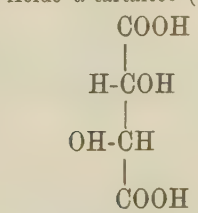
Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica fisica. — *Influenza della configurazione stereochimica su alcune proprietà fisico-chimiche dei colloidi organici* (1). Nota dei dott. G. Buglia e L. Karczag, presentata dal Corrispondente F. Bottazzi.

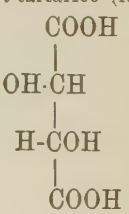
In questa Nota riportiamo i risultati di alcuni esperimenti fatti allo scopo di conoscere se e quanta influenza abbia la differente configurazione stereochimica di una sostanza sulla proprietà comune a molti colloidi organici di coagulare sotto l'azione del calore. Queste indagini ci parvero interessanti, perchè tendevano a mettere in evidenza l'eventuale influenza di alcuni fattori non ancora presi in considerazione, sulle proprietà generali delle sostanze proteiche.

Gli acidi tartarici ci si presentavano come le sostanze le più adatte a questo scopo, sia perchè di essi è perfettamente noto lo stato fisico e chimico, sia anche perchè potevamo facilmente procurarcele pure, cosa non sempre facile a raggiungere per le altre sostanze che hanno proprietà e caratteri differenziali analoghi. Inoltre, usando gli acidi tartarici avevamo la possibilità di studiare assieme all'influenza degli *antipodi* e della forma *inattiva racemica*, una forma *inattiva per la configurazione propria della sostanza*, come facilmente si rileva confrontando lo schema della loro configurazione:

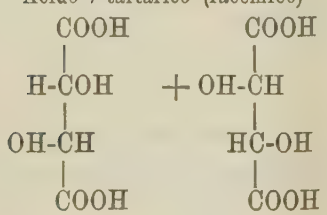
Acido *d*-tartarico (destrogiro)



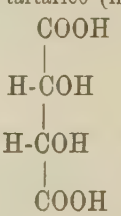
Acido *l*-tartarico (levogiro)



Acido *r*-tartarico (racemico)



Acido *i*-tartarico (inattivo)



(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

Abbiamo studiato l'influenza di questi acidi tartarici sulla coagulabilità al calore delle sostanze proteiche sia di liquidi organici (siero del sangue), sia di colloidi organizzati (proteine muscolari). Nel primo caso usammo oltre che siero di sangue normale, siero di sangue dializzato per molto tempo sino a raggiungere lo stato di neutralità dell'albumina.

Il metodo d'indagine fu differente a seconda di queste differenti serie di esperimenti, come appresso diciamo.

Esperimenti sul siero di sangue non dializzato.

Per questi esperimenti ci servimmo di uno stesso campione di siero ottenuto dalla coagulazione spontanea del sangue di bufalo.

Il siero raccolto e conservato in tubi da saggio ermeticamente chiusi, venne sterilizzato lasciandolo per sei giorni in termostato alla temperatura di 50°C, per tre ore al giorno.

Dopo questo trattamento il siero, limpidissimo, aveva assunto una reazione nettamente alcalina alle carte di tornasole; tuttavia, al calore coagulava in massa.

Prima di aggiungere gli acidi, il siero veniva centrifugato costantemente per 20′. Per ogni determinazione facevamo le miscele aggiungendo a cc. 4,5 di siero cc. 0,5 della soluzione dell'acido ad una determinata concentrazione, vale a dire aggiungendo cc. 111,1 di soluzione a 1 litro di siero.

Il valore normale della coagulabilità del siero veniva stabilito aggiungendo al siero un volume di acqua corrispondente a quello delle soluzioni di acidi.

La concentrazione degli acidi veniva determinata diluendo con acqua una soluzione madre, controllata mediante una soluzione nota di soda caustica. Di tutte le soluzioni, volta per volta, determinammo anche la conduttività elettrica, per assicurarci della loro esattezza, indipendentemente dalla conoscenza della costante di dissociazione di questi acidi (2).

Appena fatta la miscela (siero più soluzione dell'acido), se ne determinava la coagulabilità, vale a dire il tempo che impiegava a coagulare, servendoci dell'apparecchietto di Sabbatani e Buglia (2).

Un c^3 di liquido era sufficiente per la determinazione.

In tal modo studiammo l'influenza che hanno i diversi acidi tartarici in eguale concentrazione sulla coagulabilità del siero sottoposto a varie temperature costanti, e l'influenza che gli stessi acidi tartarici in diversa concentrazione hanno sulla coagulabilità del siero sottoposto ad unica temperatura costante.

I risultati sono riportati nelle seguenti tabelle:

---

(1) Landolt, *Das opt. Drehungswermögen* ecc., 1902; Werner, *Lehrb. der Stereochemie*, Jena, 1904.

(2) L. Sabbatani e G. Buglia, *Archiv. di Fisiol.*, III, 154, an. 1905.

Tabella I.

ACIDI	Concentrazione normale	Grammi equivalenti di acido sciolti in 111,1 cc. di H_2O e aggiunti a 1 litro di siero	Conduttività elettrica delle soluzioni a 37° C — (Valori calcolati per interpolazione)	Temperatura	Tempo di coagulazione in minuti secondi
d-tartarico	$^1/_{10}$ n.	0,0111	$\chi = 286{,}0 \times 10^{-5}$	66°,8	2018
				67°,6	1282
				68°,6	709
				69°,8	354
l-tartarico	$^1/_{10}$ n.	0,0111	278,0 »	66°,8	2591
				67°,6	1391
				68,6°	709
				69°,8	395
r-tartarico	$^1/_{10}$ n.	0,0111	282,0 »	66°,8	1568
				67°,6	1254
				68°,6	629
				69°,8	573
i-tartarico	$^1/_{10}$ n.	0,0111	232,0 »	66°,8	2591
				67°,6	1813
				68°,6	832
				69°,8	518
Cloruro di sodio	$^1/_{10}$ n.	0,0111	1050,0 »	66°,8	2536
				67°,6	1800
				68°,6	1077
				69°,8	682

TABELLA II.

ACIDI	Concentrazione normale	Grammi equivalenti di acido sciolti in 111,1 cc. di H_2O e aggiunti a 1 litro di siero	Conduttività elettrica delle soluzioni a 37° C	Tempo di coagulazione in minuti secondi Temp. 68°,6 C
	$^1/_4$ n.	0,0277	—	∞
	$^1/_6$ »	0,0184	$\chi = 377{,}9 \times 10^{-5}$	545
d-tartarico	$^1/_{10}$ »	0,0111	286,0 (calcolato per interpolazione)	709
	$^1/_{15}$ »	0,0083	222,4	709
	$^1/_{20}$ »	0,0055	192,2	884
	$^1/_4$ n.	0,0277	—	∞
	$^1/_6$ »	0,0184	367,9	560
l-tartarico	$^1/_{10}$ »	0,0111	278,0 (calcolato per interpolazione)	709
	$^1/_{15}$ »	0,0083	216,2	886
	$^1/_{20}$ »	0,0055	192,2	968
	$^1/_4$ n.	0,0277	—	682
	$^1/_6$ »	0,0184	372,9	682
r-tartarico	$^1/_{10}$ »	0,0111	282,0 (calcolato per interpolazione)	629
	$^1/_{15}$ »	0,0083	217,1	791
	$^1/_{20}$ »	0,0055	193,9	873
	$^1/_4$ n.	0,0277	—	—
	$^1/_6$ »	0,0184	322,6	1636
	$^1/_8$ »	0,0138	—	791
i-tartarico	$^1/_{10}$ »	0,0111	232,0 (calcolato per interpolazione)	832
	$^1/_{15}$ »	0,0083	186,0	1022
	$^1/_{20}$ »	0,0055	167,1	1173
	$^1/_4$ n.	0,0277	—	1118
Cloruro	$^1/_6$ »	0,0184	1985,0	1095
di sodio	$^1/_{10}$ »	0,0111	1050,0 (calcolato per interpolazione)	1077
	$^1/_{15}$ »	0,0083	834,0	1118
H_2O	—	—	—	1309

All'osservazione delle oscillazioni del liquido del manometro annesso all'apparecchio abbiamo sostituito la registrazione grafica mediante una penna scrivente messa in connessione con un tamburello di Marey.

Questo metodo grafico, che elimina le cause d'errore inerenti alle osservazioni individuali, aveva già servito, come ci fu noto in seguito, a Samojloff (Biochem. Zeitschr. *Festband für Hamburger*, 210, an. 1908), per lo studio della coagulazione del sangue.

In ogni tabella, insieme con la concentrazione normale delle varie soluzioni acide, si legge: la quantità in gr. equiv. degli acidi che sciolti in 111,1 cc. di acqua, venivano

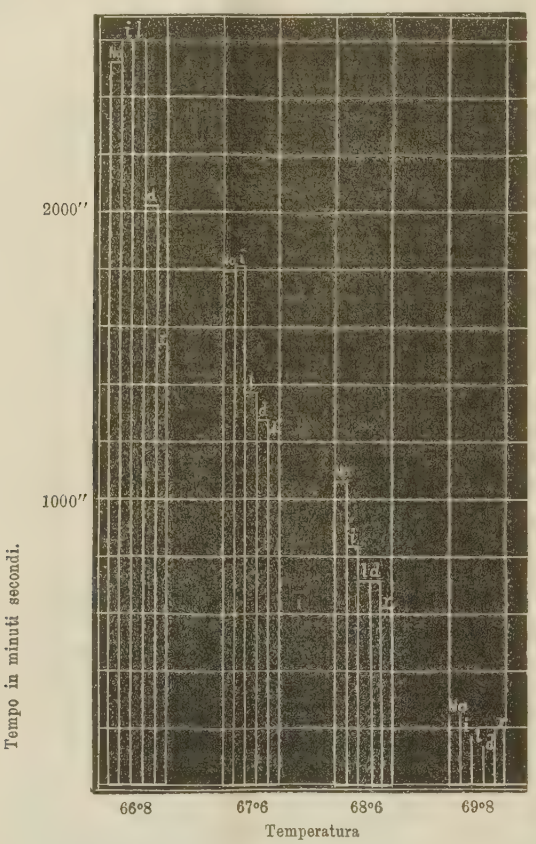


Fig. 1.

aggiunti ad 1 litro di siero; il valore di conduttività elettrica di ogni soluzione d'acido; infine il tempo, in minuti secondi, che il siero del sangue impiega a coagulare ad una determinata temperatura. Nelle tabelle sono riportati inoltre i risultati ottenuti, sperimentando nell'identico modo che per gli acidi tartarici, col cloruro di sodio; così si può fare un confronto fra l'azione di questi acidi e quella di un sale neutro.

I dati numerici delle due tabelle hanno poi permesso di costruire i seguenti due diagrammi, dai quali con maggior evidenza si possono vedere le differenze fra l'azione dei varî acidi tartarici.

Nel primo diagramma (figura 1), corrispondente alla I tabella, sono disegnati diversi gruppi di colonne la cui altezza indica il tempo di coagulazione del siero a varie

temperature dopo l'aggiunta di una stessa quantità dei diversi acidi e di cloruro di sodio; nel secondo, invece (figura 2), corrispondente alla II tabella, è riportato, sulle ordinate il tempo che il siero impiega a coagulare alla temperatura costante di 68°,6 C., e sulle ascisse i gr. equiv. degli acidi e di cloruro di sodio sciolti in 111;1 cc. d'acqua aggiunta a 1 litro di siero.

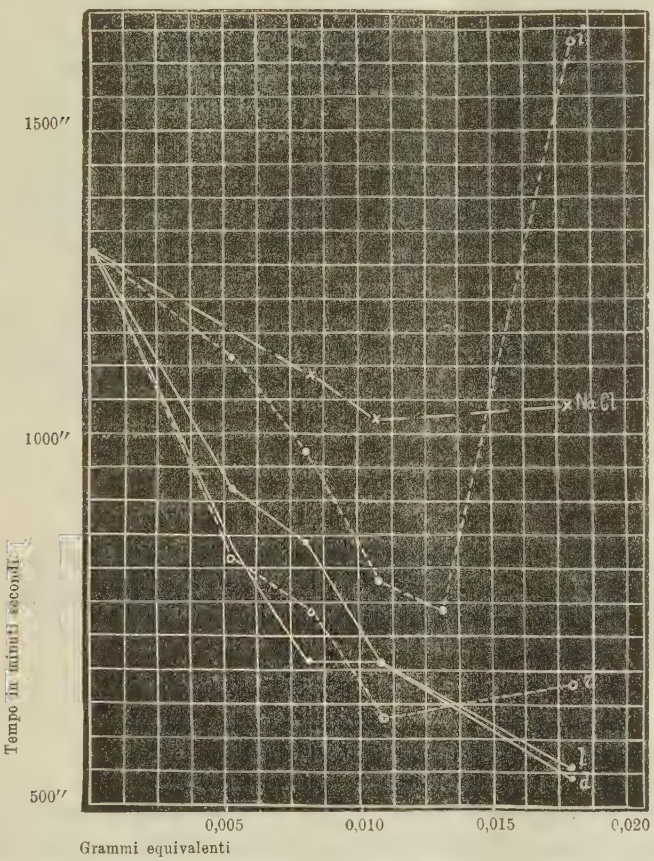


Fig. 2.

Da questi esperimenti sul siero non dializzato risulta che i diversi acidi tartarici hanno una notevole influenza sulla coagulazione termica del siero di sangue.

In generale osservando i valori della II tabella e la direzione delle curve tracciate con una parte di essi (figura 2), si può ritenere che in uno primo tempo accelerano la coagulazione, in un secondo tempo la ritardano sino ad impedirla del tutto. Non tutti però agiscono nell'identico modo nè ad eguale concentrazione; l'acido *i*-tartarico, ad esempio, manifesta un'azione

acceleratrice assai meno intensa e produce l'incoagulabilità del siero a concentrazioni minori degli altri acidi.

Questa differente intensità d'azione farebbe pensare che la diversa configurazione stereochimica di una sostanza possa avere influenza sui fenomeni di coagulazione termica delle sostanze proteiche. Se non che, considerando i valori di conduttività elettrica delle soluzioni degli acidi da noi usate, e riferendoci alla costante di dissociazione stabilita dagli autori per i diversi acidi tartarici, troviamo appunto un'evidente corrispondenza tra la differente intensità d'azione dell'acido *i*-tartarico e il diverso grado di dissociazione di quest'acido rispetto agli altri: l'acido *i*-tartarico che si mostra il meno attivo è anche il meno dissociato; e gli altri acidi tartarici che presentano un'attività maggiore di quella dell'acido *i*-tartarico, ma prestocchè eguale fra loro hanno anche un grado di dissociazione maggiore di quest'acido e poco diverso fra loro.

Il risultato dunque di questi esperimenti non permette di affermare che la diversa configurazione stereochimica degli acidi tartarici abbia una influenza rilevabile sul processo di coagulazione termica del siero normale.

Chimica-fisica. — *Ricerche chimico-fisiche sulla lente cristallina* (1). Nota del dott. G. Quagliariello, presentata dal Corrispondente F. Bottazzi.

C) *Esperimenti con soluzioni di* HCl.

Anche per l'acido cloridrico ho seguìto lo stesso metodo che per la soda. Aggiunsi cioè a 9 cmc. di NaCl 0,9 % 1 cmc. di HCl in concentrazione variante da 0,01 a 1 *n*. La tabella IV e la grafica relativa (fig. 2) mostrano come l'acido cloridrico aumenti, al contrario della soda caustica, la velocità di coagulazione. La curva di velocità con l'acido cloridrico è essenzialmente analoga a quella ottenuta con la soda caustica, nel senso che le variazioni di velocità di coagulazione, sensibilissime alle prime aggiunte di acido, vanno mano mano attenuandosi; ne differisce però in questo, che essa si allontana molto meno dal suo valore iniziale; il che sta a dimostrare che l'azione accelerante dell'acido è in generale molto meno intensa dell'azione inibente dell'alcali.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

Nei grafici 1 (v. Nota precedente) e 2 sono espressi i valori delle velocità di coagulazione della lente nelle varie concentrazioni di acido e di alcali partendo dal valore

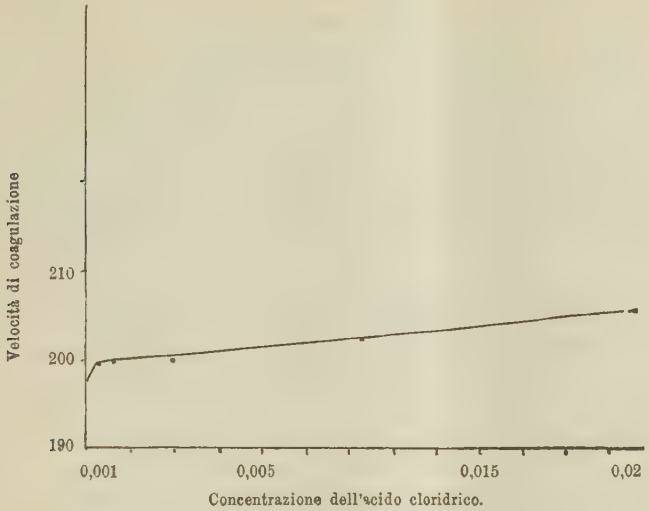


Fig. 2.

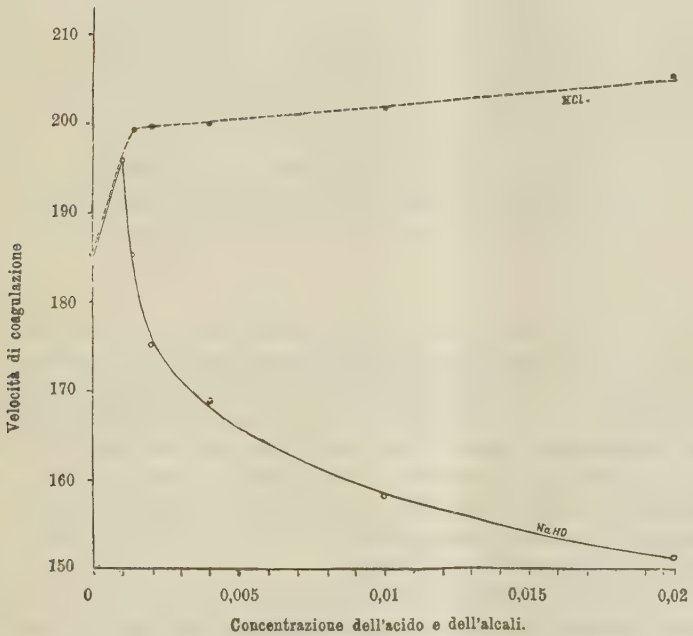


Fig. 3.

nella minima concentrazione e trascurando il valore medio di velocità alla concentrazione 0, nella semplice soluzione cioè di cloruro di sodio.

TABELLA IV.

Influenza dell'acido cloridrico sulla velocità di coagulazione della lente cristallina.

HCl Concentrazione dell'acido nel liquido	P Peso della lente	S Superficie della lente	t Tempo necessario per la coagulazione	$\frac{S}{t}$ Rapporto tra la superficie e il tempo	V Valore medio del rapporto $\frac{S}{t\,t}$ velocità di coagulazione
$\frac{N}{1000}$	0,7513	0,8262	42′	0,0196	0,0197
	0,7923	0,8561	43′	0,0199	
$\frac{N}{750}$	0,7633	0,8531	42′	0,0199	0,0199
$\frac{N}{500}$	0,7690	0,8395	42′	0,0199	0,0199
$\frac{N}{250}$	0,7413	0,8189	41′	0,0199	0,0199
$\frac{N}{100}$	0,5204	0,6500	33′	0,0197	0,0202
	0,7873	0,8525	41′	0,0207	
$\frac{N}{50}$	0,7530	0,8277	40′	0,0206	0,0206
$\frac{N}{20}$	0,7403	0,8181	39′	0,0209	0,0209
$\frac{N}{10}$	0,6852	0,7771	38′	0,0204	0,0204
	0,6860	0,7778	38′	0,0204	
	0,7120	0,7975	39′	0,0204	

Nel grafico 3 sono espressi invece i valori della velocità sia con l'aggiunta di alcali che di acido, partendo appunto dalla velocità nella semplice soluzione di cloruro di sodio.

Per l'acido cloridrico nulla vi è da aggiungere a quanto già ho detto: il nuovo valore alla concentrazione 0 entra benissimo in curva, senza alterarne affatto la fisionomia.

Non così semplicemente stanno le cose per la soda caustica. Mentre dal grafico 1 appare che la soda diminuisce la velocità di coagulazione, e sempre più mano mano che la sua concentrazione aumenta, dal grafico 3 risulta che le concentrazioni minime anzichè diminuire, aumentano questa velocità; cosicchè di una vera diminuzione non può parlarsi se non oltre la concentrazione 0,0013.

Che la soda a concentrazioni minime non esplichi alcuna azione, non riusciremmo a spiegarlo, specie pensando al contenuto in acido carbonico della comune acqua distillata da laboratorio, ma si resta davvero sorpresi dinanzi ad un'azione contraria a quella che essa esercita decisamente a concentrazione più alta; nè si può attribuire questo aumento di velocità alla diminuzione che la concentrazione totale della soluzione subisce per l'aggiunta di un cmc. 0,01 di NaHO, perchè esso scompare del tutto non appena si aggiunge un cmc. di soda 0,013; sicchè non resta che ammettere che la soda caustica in tracce

minime agisca nello stesso senso dell'acido cloridrico, e che solo quando ha raggiunto una certa concentrazione, per altro piccolissima, incomincia ad agire nel senso contrario.

Ora quest'azione della soda caustica sulla velocità di coagulazione è in tutto analoga a quella riscontrata da Schorr [1] sulla viscosità del siero di sangue dializzato. Egli difatti ha visto, aggiungendo alcali alla soluzione di sieroalbumina, dapprima (fino a una certa concentrazione della soda) elevarsi e poi abbassarsi la viscosità.

Nè le più recenti ricerche di Pauli e Handowsky [2], i quali hanno osservato che gli acidi esercitano sulla viscosità del siero dializzato una influenza del tutto analoga a quella della soda, mi sembra possano impedire questo paragone tra la influenza che gli acidi e gli alcali esercitano sulla viscosità, e quella che essi esercitano sulla velocità di coagulazione delle proteine.

Poichè, se è vero che io per gli acidi non son riuscito a vedere mai una diminuzione di velocità (corrispondente alla diminuzione di viscosità da essi osservata) ciò è dipeso dal fatto che io sperimentavo non su una soluzione di proteine pure (come il siero dializzato), ma su la lente cristallina, nella cui costituzione, come han dimostrato le ricerche di Bottazzi e Scalinci [3], entra fra l'altro un'alcalifacoproteina precipitabilissima dagli acidi, precipitazione, che, rappresentando per se stessa un'alterazione di trasparenza, non può che anticipare il momento della completa opacità. Nè vale il dire che il precipitato è solubile in un eccesso di acido e che l'acidofacoproteina che si forma dovrebbe essere non più coagulabile dell'alcalifacoproteina, sia perchè le acidoproteine sono coagulabili in presenza di sale, sia perchè, come han dimostrato gli stessi Bottazzi e Scalinci, l'acido proteina della lente, anche dializzata, è meno solubile e meno termostabile della alcaliproteina.

Due fatti risultano chiari dai miei esperimenti:

1. *L'influenza degli agenti chimici sulla velocità di coagulazione della lente cristallina è in funzione della superficie della lente stessa.*

2. *La soda (fino a una certa concentrazione) aumenta e poi diminuisce sensibilmente questa velocità; l'acido cloridrico l'aumenta sempre; l'aumento prodotto dall'acido, è molto minore della diminuzione prodotta dalla base.*

(1) K. Schorr, Biochemische Zeitschrift, XIII, 172, 1908.
(2) Pauli u. Handowsky, Biochemische Zeitschrift, XVIII, 340, 1909.
(3) Loc. cit.

Chimica — *Sulle proprietà dell'iodio come solvente crioscopico* (1). Nota di F. Olivari, presentata dal Socio E. Ciamician.

1. La notevole importanza teorica assunta in questi ultimi tempi dal contegno di alcuni solventi inorganici mi ha indotto a riprendere e completare lo studio dell'iodio, proposto recentemente come solvente crioscopico dal Timmermans (2). In questa Nota preliminare riferisco le mie determinazioni in proposito perchè ho visto che anche il prof. E. Beckmann (3) ha pubblicato una breve Nota sullo stesso argomento comparsa nell'ultimo volume della Z. für anorg. Chemie (B 63, 1, p. 63).

L'iodio, benchè sia dotato di una forte tensione di vapore, è un solvente che può adoperarsi nei comuni apparecchi di Beckmann senza alcuna speciale cautela; il prodotto da me usato fondeva a 113°,4 (corr.). L'abbassamento molecolare venne determinato colle seguenti sostanze AsI_3, PbI_2, SnI_4, HgI_2 e risultò in media eguale a 213 (tav. I), valore assai prossimo a quello trovato da Beckmann ($k=210$) e ben diverso dal valore $k=253,5$ ottenuto da Timmermans. La divergenza è dovuta al fatto che Timmermans ha calcolato la costante colla formula di van t'Hoff prendendo per base un calore latente di fusione ($w=11,7$) « nicht völlig sicher » (4) e gli parve di averla confermata sperimentalmente. Dalla relazione $k=0,0198\ \frac{T^2}{w}$ sostituendo a k il valore 213 si ha $w=13,88$.

2. Un campo di ricerca in cui le esperienze sono da me attivamente proseguite riguarda il comportamento delle sostanze organiche in iodio fuso. Non tutte le sostanze organiche resistono all'iodio fuso, ma un gran numero si possono separare inalterate dalle miscele eliminando l'iodio con iposolfito; questo dimostra che non intervengono combinazioni stabili, non esclude la formazione di composti labili d'addizione.

Delle sostanze che resistono all'iodio ho scelto una numerosa serie in cui sono rappresentate diverse funzioni organiche — idrocarburi e derivati alogenati, chetoni, anidridi, acidi — e ne ho determinato il peso molecolare in iodio.

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica generale della R. Università di Parma, diretto dal prof. G. Plancher.

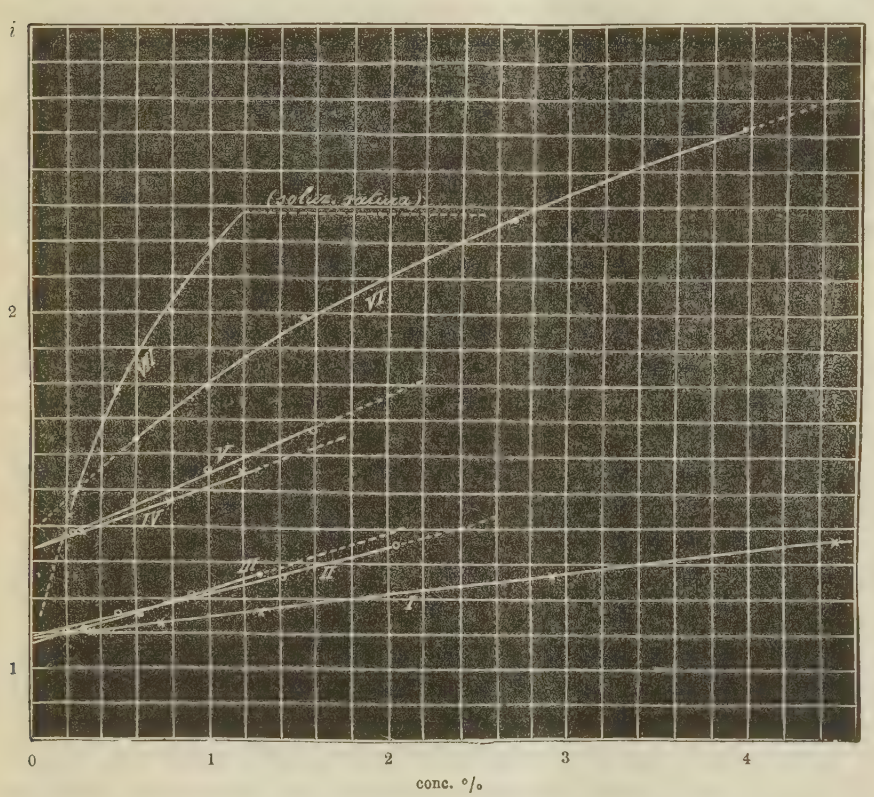
(2) Journ. Chem. Phys., 4, pag. 170 (1906).

(3) Sin dal 10 febbraio scorso, come ho dichiarato in un precedente lavoro del dottor Olivari, ho avvertito il prof. Beckmann che nel mio laboratorio si studiava l'iodio come solvente.

G. Plancher.

(4) Cfr. Landolt-Börnstein, Tabellen III Auf. pag. 470.

È risultato: 1°) che in generale i pesi molecolari (PM) sono superiori ai teorici e vanno rapidamente aumentando colla concentrazione; 2°) che l'aumento è tanto più rapido quanto più si procede dagli idrocarburi verso gli acidi; 3°) che il PM a diluizione infinita, determinato con una extrapolazione grafica, si avvicina al normale per gli idrocarburi e i loro alogenoderivati, è



I. Dibromobenzolo. — II. Difenile. — III. Naftalina. — IV. Fenantrenchinone. — V. Anidride benzoica. — VI. Ac. β-iodopropionico. — VII. Ac. benzoico.

Fig. 1.

ancora più o meno superiore al teorico per gli altri termini che li seguono nella serie.

Per la natura riassuntiva di questi Rendiconti io non posso qui trascrivere tutti i dati relativi a queste misure; mi limiterò a riportare un grafico (fig. 1) che rappresenta l'andamento dei pesi molecolari di quelle sostanze per le quali il fenomeno osservato è più evidente.

Sull'asse x sono segnate le concentrazioni, sull'asse y i valori del rapporto $i = \frac{\text{PM trov.}}{\text{PM calc.}}$ il quale fornisce un criterio comparativo del come proceda l'aumento dei pesi molecolari.

Quale interpretazione deve darsi a questi risultati?

Innanzi tutto osserviamo che l'iodio è un solvente molto denso ($d = 4.004$ al punto di fusione): ora nello stabilire i pesi molecolari, io ho calcolato le concentrazioni per 100 parti in peso del solvente secondo il metodo comunemente usato di Raoult mentre dovrebbero essere riferite a volumi eguali di soluzione come vuole la teoria di van t'Hoff. Ammesso che le soluzioni in iodio di una determinata sostanza abbiano densità prossime a 4, 1 gr. di sost. in 100 gr. di solvente è in effetto 1 gr. di sost. in un volume di soluzione che si aggirerà intorno a 25 cc., vale a dire 4 gr. in 100 cc. Se le concentrazioni in peso variano semplicemente come la serie dei numeri naturali 1, 2, 3, 4 ecc. Le concentrazioni in volume variano invece circa come i quadrupli 4, 8, 12, 16 ecc. e si allontanano quindi rapidamente dalle condizioni in cui le leggi fondamentali sono a rigore applicabili (1).

Nessuna meraviglia che un così forte aumento della concentrazione provochi un forte aumento dei pesi molecolari il quale faccia supporre a prima vista qualche anomalia dipendente da fenomeni di associazione anche per quelle sostanze, come gli idrocarburi, i chetoni, le anidridi, che hanno comportamento normale.

Di più l'iodio appartiene verosimilmente ai solventi dotati di proprietà associanti: ora è chiaro che l'anomalia crioscopica del soluto aumenterà dagli idrocarburi agli acidi perchè all'effetto del rapido aumento della concentrazione verrà ad aggiungersi il vario grado di polimerizzazione della sostanza sciolta.

Benchè questa spiegazione corrisponda con una certa evidenza ad alcuni risultati ottenuti non è completa nè la sola che possa invocarsi; anche di un'altra causa di anomalia conviene tener conto.

È noto, per le numerose ricerche di Beckmann (2), che il diverso colore delle soluzioni iodiche nei solventi organici non deve essere attribuito ad una diversa grandezza molecolare dell'iodio: questa ha in ogni caso il valore I_2. Si è invece indotti a ritenere che nelle soluzioni violette l'iodio sia presente allo stato libero, nelle soluzioni rosso-brune esso formi dei composti di addizione col solvente del tipo degli idrati (3) aventi la formola generale $I_2 . (R)_n$ in cui R indica la molecola del solvente.

È da supporsi che questi composti molecolari subiscano una dissocia-

(1) Cfr. Garelli e Bassani, Gazz. Chim. ital., 1901, I, p. 407. Il calcolo sopraccitato non ha naturalmente che un valore di orientazione.

(2) Z. physik. Chem. *2*, pagg. 638 e 715; *4*, pag. 532; *5*, pag. 79; *17*, pag. 107; *58*, pag. 544.

(3) Beckmann e Stok, Z. phys. Chem., *17*, pag. 127; Vaubel, J. prak. Chem., 63, pag. 384; Lachmann. C. Centralblatt, 1903. I, pag. 617; Hantzsch e Vagt, Z. phys. Chem., *38*, pag. 705; Strömholm, Z. phys. Chem., *44*, pag. 721; Hildebrand e Glascock, C. Central., 1909.

zione graduale coll'aumentare della temperatura; semplici esperienze qualitative mostrano però che la loro esistenza, a parte la loro complessità, si estende fra limiti termici molto vasti: infatti le soluzioni rosso-brune non raggiungono il colore violetto neppure al punto di ebollizione anche quando esso si trova a temperatura molto elevata. Sembra allora verosimile ammettere che complessi fra l'iodio e le sostanze organiche esistano pure alla temperatura di fusione dell'iodio e in soluzione nell'iodio fuso: in queste condizioni è più rigoroso assegnare ad essi la formola $I_m \cdot (R)_n$. (1).

Ciò posto noi possiamo prevedere quale risultato avranno le determinazioni del peso molecolare delle sostanze R qualora l'iodio si adoperi come solvente: 1°) i PM risultano superiori ai normali solo quando si formino complessi con $n > 1$; 2°) se si considera la dissociazione

$$I_m \cdot (R)_n \rightleftarrows I_m \cdot (R)_{n-1} + R \qquad I_m \cdot (R)_{n-1} \rightleftarrows I_m \cdot (R)_{n-2} + R \ldots\ldots$$

$$\ldots\ldots I_m \cdot (R) \rightleftarrows \frac{m}{2} I_2 + R$$

si comprende come l'aumento della conc. di R favorendo gli equilibri superiori conduca ad un aumento più o meno rapido dei pesi molecolari; 3°) la anomalia sarà tanto più forte quanto maggiore si ritiene essere l'attitudine delle sostanze organiche alla formazioni di complessi in genere: attitudine che nella serie da me studiata varia appunto in ordine crescente dagli idrocarburi agli acidi.

Le conseguenze della ipotesi fatta sono in buon accordo coi risultati; probabilmente l'anomalia dei pesi molecolari in iodio deve attribuirsi ad entrambe le cause considerate le quali si integrano in modo che non riesce agevole stabilire qual parte competa ad ognuna di esse. La circostanza che a grande diluizione i PM sono ancora superiori ai teorici per i composti ossigenati, sembrerebbe indicare che la stabilità di complessi $I_m \cdot (R)_n$ con $n > 1$ si estende oltre le piccole concentrazioni accessibili alle misure crioscopiche perchè se si trattasse soltanto di anomalia dovuta al rapido aumento della concentrazione o a polimerizzazione del soluto il PM avrebbe dovuto raggiungere il suo valore normale (ad eccezione degli acidi) già alle ordinarie concentrazioni.

3. Lewis e Wheeler (2) hanno dimostrato che le soluzioni di ioduro potassico in iodio fuso conducono la corrente tanto bene quanto le soluzioni acquose benchè l'iodio abbia una costante dielettrica assai bassa (circa 10).

(1) Vedi un interessante recentissimo lavoro di E. Beckmann (Lieb. Annalen, 367, pag. 271) sul comportamento delle N-alchilaldossime rispetto all'iodio in cui l'autore ottiene per cristallizzazione dalle soluzioni miste in benzolo, iodocomplessi del tipo $I_3 \cdot (R)_2$. $I_5 \cdot (R)_2$, $I_5 \cdot (R)_3$ alcuni dei quali hanno un punto di fusione notevolmente superiore a quello dei componenti. Cfr. anche Hantzsch e Denstorff. Lieb. Ann., 349, pag. 1.

(2) Z. phys. Chemie, *56*, pag. 179 (1906).

Ora col criterio del peso molecolare interessa stabilire lo stato degli elettroliti in soluzione nell'iodio, stato di cui la conducibilità è un altro elemento di giudizio. È noto infatti che il grado di dissociazione determinato coi metodi osmotici non si accorda quasi mai con quello calcolato col metodo della conducibilità; talvolta accade che le misure crioscopiche od ebullioscopiche non dimostrino affatto la dissociazione della sostanza sciolta anzi rivelino che essa è polimerizzata. Questo è appunto il caso dell'iodio: le mie misure relative agli ioduri $(CH_3)_5NI$, KI, CaI_2 e SrI_2 (tav. II) conducono a pesi molecolari più elevati e talvolta in modo notevolissimo. Si osservi che, per le mie recenti ricerche sui poliioduri [1], i risultati si riferiscono a questi complessi quando esistono in soluzione e che la formazione di composti $RI.nI_2$ non può in alcun modo invocarsi, come erroneamente suppose Timmermans, a spiegare la polimerizzazione osservata [2].

Dunque, se le esperienze di Lewis e Wheeler hanno una portata generale, lo stato degli elettroliti in soluzione nell'iodio è caratterizzato da una rilevante dissociazione e polimerizzazione contemporanee.

È poi da chiedersi se fra la grande tendenza dell'iodio alla formazione di complessi col soluto e il suo potere dissociante possa stabilirsi quella relazione di causa ed effetto che è il fondamento delle teorie chimiche della dissociazione elettrolitica e sulla quale ormai generalmente si insiste quando la costante dielettrica non è in accordo colla forza ionizzante dei solventi.

Una spiegazione di tal genere sembra fin d'ora difficilmente sostenibile; come Walden ha già rilevato « Solventien mit ausgesprochener Tendenz zu Additionen können sowohl ein sehr grosses, als kein messbares Ionisierungsvermögen besitzen » [3].

4. Lo zolfo possiede in iodio la grandezza molecolare S_8. Tuttavia in soluzione diluita si ottengono valori più piccoli; questo andamento, spesse volte osservato, conferma le mie prime misure [4].

È con ciò dimostrata la inesistenza di parziale isomorfismo fra zolfo e iodio al contrario di quanto ha dedotto Ephraim [5] coll'analisi termica delle miscele dei due elementi.

Il peso molecolare del selenio è dell'ordine di grandezza Se_2: si confronti la mia precedente Nota su questo argomento.

Il tellurio si combina direttamente coll'iodio fuso. I testi indicano che si forma TeI_2; alcune misure eseguite con un campione di tellurio « Kahlbaum » (94 % Te) mostrano infatti che i pesi molecolari si avvicinano al valore Te = 127,6.

(1) Rend. Acc. Lincei, vol. XVII, 2° sem., pag. 717.
(2) Rend. Acc. Lincei, vol. XVII, 2° sem., pag. 721.
(3) Z. anorg. Chem., *29*, pag. 395.
(4) Rend. Acc. Lincei, vol. XVII, 2° sem., pag. 512.
(5) Z. anorg. Chem., *58*, pag. 338.

I dati relativi sono riassunti nella tav. III.

Tavola I.

conc. %	Δ	k	conc. %	Δ	k
	$AsI_3 = 455{,}91$			$PbI_2 = 460{,}85$	
0,3023	0,142	214,1	0,5864	0,27	212,3
1,013	0,47	211,5	0,3130	0,145	213,5
	$HgI_2 = 453{,}94$		1,0280	0,48	215,2
0,2471	0,115	211,3		$SnI_4 = 626{,}88$	
1,493	0,70	212,9	1,176	0,40	213,3
2,943	1,38	212,8	2,544	0,86	211,9
3,743	1,76	212,2	0,8187	0,28	214,4
0,3916	0,185	214,4	1,953	0,66	215
0,6594	0,31	213,4	3,124	1,06	212,7
0,9515	0,44	210	4,305	1,445	210,4

Tavola II.

conc. %	Δ	PM	conc. %	Δ	PM
	$(CH_3)_4NI = 200{,}9$			$CaI_2 = 293{,}8$	
0,4591	0,38	257,4	1,812	0,37	1043
0,8949	0,71	268,4	2,140	0,435	1048
0,2797	0,23	259	4,675	0,855	1165
1,195	1,15	273			
	$KI = 166$			$SrI_2 = 341{,}34$	
0,7814	0,725	229,6	1,649	0,39	900,6
0,8637	0,77	238,9	4,955	0,98	1077
0,750	1,55	240,5			

Tavola III.

conc. %	Δ	PM	conc. %	Δ	PM
	Solfo $S_8 = 256$			Tellurio $Te = 127{,}6$	
0,3854	0,365	225	0,3360	0,45	159
0,5420	0,48	241	0,7425	0,95	163
0,8951	0,75	254	0,7685	1,01	162
1,543	1,27	258	1,425	1,87	162,3
2,360	1,91	263	1,865	2,32	171,2

Chimica. — *Tentativo di sintesi asimmetrica con la luce polarizzata circolamente* (1). Nota di M. Padoa, presentata da G. Ciamician.

Il problema della origine naturale dei corpi otticamente attivi fu posto fin dai tempi di Pasteur. Questi pensava che per la formazione di un corpo otticamente attivo in una reazione, occorresse l'intervento di un'*azione di dissimmetria* che poteva essere anche fisica.

Le Bel e Van't Hoff suggerivano a tal uopo l'uso della luce polarizzata circolarmente fatta agire in modo da produrre corpi otticamente attivi.

La luce polarizzata circolarmente appare infatti come uno dei mezzi più frequenti di cui possa valersi la natura; secondo A. Byk (2) essa, che si trova sempre commista alla luce ordinaria, deve certamente condurre al risultato desiderato. In questo senso fece dei tentativi Cotton (3), che dà anche un istruttivo resoconto dello stato attuale della questione.

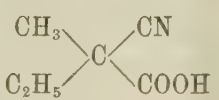
Il Cotton tentava di rendere attive soluzioni di racemato di rame facendovi agire la luce polarizzata circolarmente e pensando che l'uno dei due componenti otticamente attivi venisse distrutto più rapidamente dell'altro — e ciò in corrispondenza del diverso potere assorbente degli antipodi ottici rispetto alla luce polarizzata destra e sinistra. Queste esperienze ebbero risultato negativo.

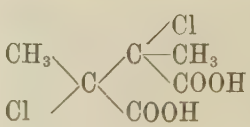
Freundler (4) pensò di far agire la luce polarizzata circolarmente sull'acetale amilico *r* dell'aldeide o-nitrobenzoica. Si forma, secondo la reazione di Ciamician e Silber, l'etere amilico dell'acido o-nitrobenzoico e dell'alcool amilico.

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH\begin{cases}OC_5H_{11}\\OC_5H_{11}\end{cases}\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}NO\\COOC_5H_{11}\end{cases} + C_5H_{11}OH$$

Ma nessuno dei due prodotti risultò otticamente attivo.

Heule e Haakh (5) partirono pure da due acidi contenenti atomi di carbonio asimmetrico:





(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

(2) Berichte, XXXVII, 4696.

(3) Journal de Ch. Phys., 1909, 81.

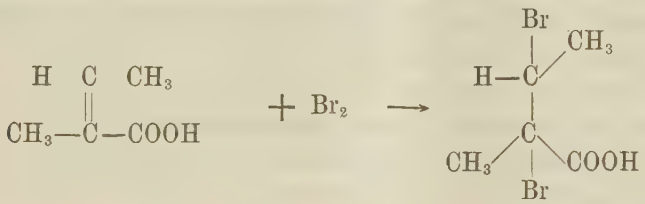
(4) Bull. Soc. Ch. Fr. 1907, 657.

(5) Berichte, 1908, 4261.

Da questi, per azione della luce polarizzata circolarmente, eliminarono anidride carbonica utilizzando l'azione catalitica dei sali d'uranile. Ma non ottennero che corpi inattivi.

Io pensai che avrebbe avuto maggior probabilità di successo un tentativo fatto utilizzando una reazione nella quale avvenisse la formazione dell'atomo di carbonio asimmetrico. Come tale mi si presentò la bromurazione dell'acido angelico. Dico subito che però anche il mio tentativo si risolse negativamente.

Wislicenus (1) ha trovato che facendo agire il bromo sull'acido angelico, in modo che quest'ultimo si trovi sempre in eccesso, si hanno risultati completamente diversi, secondo che si agisce al buio o alla luce.



Nel primo caso si forma quasi totalmente del bibromuro dell'acido angelico; nel secondo caso quasi esclusivamente il corrispondente derivato dell'acido tiglico. Così, in esperienze a luce diffusa in ambiente ben rischiarato, Wislicenus ottenne 11,26 % del primo e 88,74 del secondo.

La formazione del derivato tiglico è dunque una reazione che risponde al requisito di essere determinata dalla luce; in essa si formano due atomi di carbonio asimmetrico. La reazione inoltre è più rapida delle altre citate, poichè con buona illuminazione può essere condotta a termine in un paio di ore; ciò diminuisce i pericoli della racemizzazione dei corpi attivi eventualmente formati.

Parte sperimentale. — L'acido angelico che mi occorreva lo estrassi da un olio di camomilla romana fornito dalla casa Schimmel e C. di Miltitz.

Dopo averlo saponificato con potassa a lieve calore, separai l'acido angelico dal tiglico, che era presente, in parte col metodo di Fittig (2), basato sulla diversa solubilità dei sali di calcio dei due acidi, e in parte col metodo di Wislicenus (che consiste nel far congelare la miscela dei due acidi). Ottenni dell'acido angelico che si separò in grossi cristalli dall'etere di petrolio e fondeva esattamente a 45°, come indica Wislicenus.

Anzitutto eseguii una prova di bromurazione nelle condizioni indicate da Wislicenus per ottenere il bibromuro dell'acido tiglico. Gr. 0,04 di acido angelico sciolti in 2 ccm. di solfuro di carbonio vennero esposti alla luce

(1) Liebigs Ann. *272*, 55.
(2) Liebigs Ann. *283*, 105.

solare, mantenendo fredda la soluzione con ghiaccio. Gr. 0,08 di bromo sciolti in 2 ccm. di solfuro di carbonio, vennero aggiunti gradualmente. A bromurazione terminata, la soluzione svaporata lasciò un corpo cristallino che fondeva a 75°. Il p. f. del bibromuro tiglico puro essendo 87°,5, si vede che la bromurazione aveva condotto, conforme ai dati di Wislicenus, ad una miscela di bibromuro dell'acido tiglico e bibromuro dell'acido angelico, in cui il primo si trovava presente in quantità assai preponderante.

Verificai poi, esaminandone al polarimetro una soluzione al 10 % in solfuro di carbonio, che l'acido angelico da me ottenuto non conteneva come impurità alcun corpo otticamente attivo.

Per eseguire l'esperienza di bromurazione alla luce polarizzata circolarmente, dovetti adottare una disposizione speciale, essendo necessario raffreddare con ghiaccio. La soluzione d'acido angelico, gr. 0,35 in 5 ccm. di solfuro di carbonio, era contenuta in un piccolo palloncino; nel collo di questo passava un tubo proveniente da un piccolo recipiente di vetro munito di robinetto, nel quale si trovava una soluzione di gr. 0,70 di bromo in 5 ccm. di solfuro di carbonio.

Il palloncino si trovava nell'interno di una scatoletta di legno: il tubo del recipiente superiore passava attraverso un tappo che intercettava completamente la luce; nel fianco della scatoletta, in faccia al palloncino, era praticato un foro, di fronte al quale era applicato un grosso nicol provvisto di una lamina di mica $^1/_4$ d'onda spostata di 45° in senso negativo rispetto alla diagonale minore del nicol. Tale disposizione permette di ottenere, per una data lunghezza d'onda, dei raggi polarizzati circolarmente, per le altre lunghezze d'onda dei raggi più o meno ellittici. Per raffreddare convenientemente la soluzione feci costruire una cassetta che ne conteneva un'altra sospesa nel suo interno; un largo tubo faceva comunicare la cassetta interna coll'esterno; ponendo in quest'ultima la scatoletta di legno sopradescritta, provvista del nicol, si poteva far passare la luce attraverso il nicol. Il raffreddamento si otteneva riempiendo di ghiaccio e sale il vano fra le due cassette,

Dopo aver preparato tutto quanto e aver lasciato che il raffreddamento divenisse sufficiente, si fece la bromurazione esponendo l'apparecchio alla luce solare. L'operazione ebbe la durata di ore $1\ ^1/_2$ circa. La soluzione venne subito svaporata per eliminare traccie di bromo non combinato; ridisciolto il prodotto in ccm. 7 circa di solfuro di carbonio, lo esaminai al polarimetro in un tubo lungo cm. 10. Ma, entro i limiti degli errori d'osservazione, non potei osservare nessuna deviazione.

Cosicchè bisogna concludere che anche in questo caso la luce polarizzata circolarmente si manifesta inefficace allo scopo prefisso, oppure che la quantità di prodotto attivo formato è tanto minima da sfuggire all'osservazione o ancora che è avvenuta la racemizzazione.

Chimica. — *Sintesi di chetoni delle indolenine* [1]. Nota di G. Plancher e D. Giumelli, presentata dal Socio G. Ciamician.

Tra i composti indoleninici e metilendolinici mancavano finora le aldeidi ed i chetoni. Si conoscono bensì nella serie metilenindolenica dei C — acetil e benzoilderivati, ma come ebbe a mostrare uno di noi, la loro natura chetonica non è nettamente dimostrata [2]. Esistono invece dei derivati aldeidici e chetonici, e più precisamente delle aldossime e delle chetossime delle indolenine.

Come è noto, per le ricerche di Plancher ed allievi, le indolenine α-metilate per azione dell'acido nitroso trasformano il loro metile nel gruppo formossimico — CH=NOH dando aldossime, e le α-etilate ed in genere quelle a radicale più lungo, trasformano il loro CH_2R in —C:NOH—R dando così chetossime [3].

Si cercò a diverse riprese ed in diversi modi di ottenere da questi corpi le corrispondenti aldeidi e chetoni liberi, però i diversi metodi impiegati non diedero finora buoni risultati.

L'ottenere dette aldeidi e detti chetoni era interessante per due diversi scopi. Prima di tutto per studiare le loro proprietà di fronte ai predetti acetilderivati, secondariamente per metterli in relazione colle suddette ossime, confermando così la interpretazione data della reazione dell'acido nitroso sulle indolenine.

La elegante reazione di E. Blaise [4] doveva servire al nostro scopo. Blaise ha trovato che facendo agire i magnesioalchilalogenuri di Grignard sui nitrili si formano i corrispondenti chetoni

$$R.C:N + IMgR_1 = \begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} > C:NMgI$$

$$\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} > C:NMgI + 2H_2O = \begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} > CO + NH_3 + MgIOH$$

Partendo dunque dal dimetilindolenilformonitrile I si doveva arrivare al dimetilinidolenil.α.metilchetone II e da questo per azione dell'idrossilamina si doveva giungere alla dimetilindolenil.α.acetossima III, la stessa chetos-

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Parma.

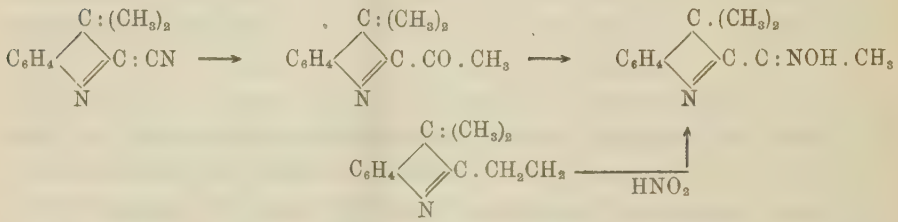
[2] Gazz. Chim. ital., *27*, II, 696, 400; *28*, II, 36 e 356 e seg.

[3] Gazz. Chim. ital., *32*, II, 428.

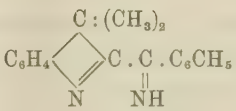
[4] Compt. Rend. de l'Ac. des sciences, *132* 38; *133*, 299.

sima che si ottiene facendo agire l'acido nitroso sulla *ββ*-dimetil-*α*-etilindolenina (1).

I. II. III.



Questo progetto venne realizzato, non solo, ma si potè vedere che il chetone II è una sostanza molto reazionabile che reagisce con tutti i reattivi dei chetoni e che la sua ossima è identica a quella ottenuta coll'acido nitroso dalla dimetiletilindolenina. Migliori rendimenti si ottengono operando col bromuro di fenilmagnesio. In tal caso però invece del chetone si ottiene il composto immidico



che è appunto il prodotto intermedio di questa reazione di Blaise che procede così:

I. $R . CN + R_1MgBr = \frac{R}{R_1} > C = NMgBr.$

II. $\frac{R}{R_1} > C = NMgBr + H_2O = \frac{R}{R_1} > C = NH + HOMgBr.$

III. $\frac{R}{R_1} > C = NH + H_2O = \frac{R}{R_1} > CO + NH_3.$

Non è a mia cognizione che sia mai stato isolato in questa reazione un termine intermedio corrispondente a questo immidoderivato. Questo immidoderivato non dà facilmente la III fase della reazione, però scambia facilmente l'$=NH$ coi reattivi dei chetoni come sarebbe la nitrofenilidrazina, l'idrossilamina ecc.

Azione del ioduro
di metilmagnesio sul ββ-dimetilindolenil-α-formonitrile.

Il prodotto di partenza fu descritto come liquido (2) nelle successive preparazioni, fatte in modo da evitare il riscaldamento della massa prove-

(1) Gazz. Chim., XXXII (1902) II, 428.
(2) Gazz. Chim. ital., XXIX, I, 114.

niente dall'azione dell'anidride acetica sulla $\beta\beta$-dimetilindolenil-α-formossima, estraendo cioè il prodotto neutralizzato con carbonato sodico a freddo con etere e distillandolo al vapor d'acqua, dopo distillazione nel vuoto solidifica e fonde a 38° circa.

Gr. 1,6 di magnesio in striscie, ben pulito e seccato, trattasi colla quantità lievemente eccedente di ioduro di metile in presenza di 20 gr. di etere anidro, dopo spontanea reazione si scalda a ricadere per un'ora circa: indi raffreddato il tutto con ghiaccio, vi si fanno sgocciolare dentro 10 gr. di nitrile sciolti in alquanto etere. Dapprima la soluzione si colora, indi ogni goccia separa un precipitato. Si riscalda a ricadere per circa un'ora e quindi si decompone con acqua ghiacciata che contiene alquanto cloruro ammonico per sciogliere il precipitato del magnesio. Si estrae con etere si secca con solfato di soda anidro. Il residuo resinoso lentamente cristallizza. Il prodotto filtrato su piastrina si ricristallizza dall'etere di petrolio. Fonde a 130° in aghi volatilissimi.

In operazioni successive è stato utile distillare il prodotto greggio al vapor d'acqua raccogliendo il prodotto in collettore raffreddato. Si ottiene il prodotto in aghi lunghissimi, molto volatili e abbastanza puri. All'analisi ha mostrato di possedere la composizione $C_{12}H_{13}ON$.

Calcolato °/₀ per $C_{12}H_{13}ON$		Trovato °/₀
C	77,00	76,69
H	6,95	7,40
N	7,48	7,60-7,51

Questo chetone è una sostanza sensibile agli acidi e che facilmente si resinifica. Con iodio e potassa dà la reazione dell'iodoformio.

Ossima. — Questo corpo si forma facilmente trattando quantità equivalenti di chetone con cloridrato di idrossilamina e carbonato sodico, in soluzione alcoolica acquosa e scaldando a circa 40°. Per diluizione precipita una sostanza bianca che si filtra e si cristallizza dal benzolo. Si separa in rosette e fonde a 173°-174°.

All'analisi ha mostrato di possedere la composizione $C_{12}H_{14}N_2O$.

Calcolato °/₀ per $C_{12}H_{14}ON_2$		Trovato °/₀
C	71,28	71,18
H	6,93	7,05
N	13,89	14,20

Quantunque il punto di fusione non concordi esattamente con quello trovato antecedentemente (175°), pure la sostanza è identica al prodotto dell'acido nitroso sulla dimetiletilindolenina [1] come risulta dalla prova di fusione delle due sostanze mescolate.

[1] Gazz. Chim., XXXII (1902) II, 428.

Semicarbazone. — Si mescolano in alcool acquoso quantità equivalenti di cloridrato di semicarbazide, acetato potassico e chetone. Tenendo la soluzione a 40° per un giorno, si separa un po' di sostanza solida rossiccia. Diluendo con acqua ed evaporando l'alcool si ha un precipitato che si ricristallizza dall'alcool e si ha in scaglie che fondono a 242°.

Ha la composizione $C_{13}H_{16}ON_4$.

Calcolato °/₀ per $C_{13}H_{16}ON_4$		Trovato °/₀
N	22,95	23,33

Azione del bromuro di fenilmagnesio sul nitrile predetto.

Sul reattivo di Grignard preparato in etere secco, da gr. 1,6 di magnesio e gr. 3 di bromobenzolo, si fanno cadere goccia a goccia agitando e raffreddando con ghiaccio gr. 10 di nitrile sciolto in poco etere secco. Si ha una viva reazione e man mano si va separando un composto solido. Si scalda per un'ora a bagnomaria indi si mescola il tutto con acqua e ghiaccio si addiziona di un poco di cloruro ammonico, si estrae con etere e si secca su solfato sodico.

Distillando l'etere, resta una sostanza solida, che cristallizzata ripetutamente dall'etere di petrolio fonde a 103°,5. Resta indietro una notevole quantità di sostanza peciosa che non cristallizza.

Anzichè essere un chetone ha la composizione corrispondente all'imminoderivato, cioè $C_{17}H_{16}N_2$.

Calcolato °/₀ per $C_{17}H_{16}N_2$		Trovato °/₀
C	82,26	82,16
H	6,45	6,67
N	11,30	11,47

Per il composto chetonico si richiede °/₀ N 5,26.

Che questa sostanza abbia realmente la formola assegnatale risulta dal fatto che essa scambia il proprio $=NH$ coi reattivi dei chetoni; dà cioè un'ossima e un nitrofenilidrazone.

Ossima. — Si prepara aggiungendo alla soluzione alcoolica concentrata del chetone la soluzione alcoolica acquosa di idrossilamina da cloridrato di idrossilamina e carbonato sodico. La soluzione limpida tenuta in termostato a 40° per 10 ore separa dei prismetti e delle goccie oleose. Evaporando l'alcool e raccogliendo la poltiglia cristallina e cristallizzandola dall'alcool si ha in bei prismi che fondono a 205° ed hanno la composizione $C_{17}H_{16}ON_2$.

Gr. 0,0918 di sostanza diedero gr. 0,2595 di CO_2 e gr. 0,0525 H_2O
» 0,0994 » » cc. 8,6 di N a 22° e 755 mm. sull'acqua
» 0,1438 » » » 13,9 » 23° e 761 »

Calcolato °/₀ per $C_{17}H_{16}ON_2$		Trovato °/₀
C	77,27	77,10
H	6,10	6,40
N	10,62	10,89-10,85

p-*Nitrofenilidrazone.* — Si ottiene aggiungendo alla soluzione alcoolica tiepida e satura una soluzione egualmente satura di *p*-nitrofenilidrazina in alcool e qualche goccia di acido acetico. Fonde a 209° in un liquido rosso. Non fu analizzato.

Abbiamo cercato le condizioni in cui il composto imminico si trasforma in chetone è questo il quesito che sarà l'oggetto di una prossima comunicazione.

Intanto però è utile mettere in rilievo che i risultati comunicati confermano la costituzione data alle ossime indoleniniche.

Fisiologia vegetale. — *Assorbimento elettivo di ioni nelle radici.* Nota di E. Pantanelli e M. Sella, presentata dal Socio R. Pirotta.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Zoologia. — *Intorno ad un Fillosserinino del Populus alba* (1). Nota (20ª) di Bianca Bonfigli, presentata dal Socio B. Grassi.

È stato riscontrato quest'anno assai abbondante sui pioppi bianchi quel fillosserinino che già l'anno passato il prof. Grassi e la dr. Foà avevano raccolto in pochi esemplari a Fauglia ed indicato come una forma vicina a quella vivente sui salici (« una fillossera del gattice che per ora non abbiamo distinto da quella del salice »), riserbandosi di farla poi oggetto di studî ulteriori. Frattanto al principio di quest'anno il Börner pubblicava di aver ricevuto dal Del Guercio dei preparati di quella forma che il Del Guercio stesso aveva nominata nel 1900 *Chermes populi* e il Mordvvilko nel 1908 *Guercioia populi;* il Börner stabiliva che il presunto chermide dei pioppi era un vero e proprio fillosserinino riconoscibile dalla *Phylloxerina salicis* « per quanto fino ad ora sappiamo solo per la mancanza del 5° e 6° stigma addominale ».

Apparve allora che la « fillossera del gattice » di Fauglia (Toscana) non dovesse essere altro che il fillosserinino indicato dal Börner; il prof. Grassi dette a me l'incarico di descrivere con una certa ampiezza la forma trovata in Toscana.

Abbiamo cercato quest'anno fino dalla primavera la *Guercioia populi* (Mordvv. Börner) (*Chermes* [*Adelges*] *populi* Del Guercio) tenendo presente la descrizione e l'habitat della specie, indicati già dal Del Guercio nel 1900 e riferiti sommariamente dal Mordvvilko nel 1908.

(1) Dal Laboratorio di Anatomia Comparata della R. Università di Roma.

Il Del Guercio nel *Prospetto dell'Afidofauna italica* scriveva:

« Foemina aptera evidenter haud lanuginosa, aurantiaca, vel flava, aut « straminea. Galla lobulata, moriformis, vel botrytoides, alba.

« ..... L'insetto l'ho raccolto nella primavera, nell'estate e nell'autunno, « mentre formava galle, alterando le gemme non ancora schiuse del *Populus* « *alba* delle Cascine di Firenze ».

Debbo dire che malgrado le pazienti e ripetute ricerche fatte a Roma, a Fauglia ed anche (dal prof. Grassi) alle Cascine di Firenze, non siamo riusciti mai a trovare le galle in discorso, nè il loro ospite; abbiamo invece ritrovato dappertutto la « fillossera del gattice » dell'anno passato, che è con tutta probabilità identica a quella accennata dal Börner. Ma essa dovrebbe allora, secondo le indicazioni del Börner, non essere altro che il *Chermes populi* di Del Guercio. Eppure, come sia lontana da esso, si rileverà facilmente, ove si pensi che la nostra forma fu da noi trovata esclusivamente come attera, solo sulla corteccia del tronco e dei rami, ad una certa distanza od al livello del terreno; allo stato adulto poi essa ha il dorso adorno di lunghissimi e numerosi filamenti cerei, che si ripiegano in fuori, dando all'animale l'aspetto di una minuscola fontana a pioggia.

Evidentemente la forma descritta dal Börner, e che corrisponde alla nostra, dev'essere totalmente diversa da quella descritta come *Chermes populi* dal Del Guercio (= *Guercioia populi* Mord.) nel 1900 (1).

Bisogna dunque tener distinta la prima dalla seconda ed io proporrei per quella il nome di *Pseudochermes populi.*

Lo *Pseudochermes populi* è riconoscibile dalla *Phylloxerina salicis* per il numero degli stigmi addominali, per le ghiandole ceripare e per la disposizione del secreto cereo.

Gli stigmi addominali sono nella gran maggioranza dei casi cinque e non quattro, come dice il Börner. Talvolta rimane irriconoscibile l'ultimo stigma e si potrebbe credere che esso manchi davvero, da una o da ambedue le parti; non si può però stabilire con certezza se si tratti veramente di anomalia o piuttosto del risultato di insufficienti mezzi di dimostrazione.

Le aree a cui corrispondono le ghiandole ceripare sono molto più grandi di quelle della *Phylloxerina salicis* (due o tre volte) e lasciano liberi sul dorso solo spazi molto ristretti; ciò permette di distinguere con molta facilità questo fillosserinino dall'altro.

Nella *Phylloxerina salicis* ciascuna ghiandola (astrazione fatta dal pelo che porta) si mostra, veduta in superfice, come costituita di areole punteggiate e infossate, assai bene separate l'una dall'altra; esse sono relativamente poche e spiccano sulle ornamentazioni generali della cuticola libera dalla ghiandola. Nello *Pseudochermes populi* invece ciascuna ghiandola si mani-

(1) Il Del Guercio poi nel 1908 (*Sulla sistematica e sulla biologia dei fillosserini*) disegna una testa di *Chermes populi* che è totalmente differente da quella della nostra forma.

festa costituita da areole che in linea generale si possono dire più avvicinate le une alle altre e passano poi senza troppo stacco al disegno delle ornamentazioni del dorso. Dalla disposizione che dà luogo al passaggio assai graduale dal disegno esterno della ghiandola ceripara al disegno generale della cuticola dorsale, nasce questa conseguenza, che talora le ghiandole ceripare accessorie (di queste parlerò poi ancora in seguito) si presentano tali da far dubitare che siano piuttosto semplici aree non ghiandolari, che circondano dei peli e che si distinguono più o meno dal rimanente disegno integumentale; lo stesso accade spesso anche per le ghiandole principali degli ultimi segmenti dell'addome, specialmente nelle forme non ancora in abito definitivo.

Nel dorso della fillosserina del salice, invece è molto più facile stabilire quali siano le vere aree ghiandolari e quali le aree non ghiandolari (aree di semplici peli).

Tutto quanto ho detto fin qui intorno alle ghiandole ceripare riguarda le forme che hanno subìto già qualche muta, o che sono adulte; nelle neonate è molto più difficile la distinzione delle due specie: eppure (essendo per lo più impossibile nei preparati contare con sicurezza tutti gli stigmi o tener conto di altre piccole differenze) bisogna ricorrere ancora alle ghiandole. In ambedue i casi si assomigliano molto tra di loro; ma, osservando attentamente, si riesce a distinguere che l'una e l'altra ghiandola accennano già alla disposizione futura. Nella *Phylloxerina salicis* si hanno solo quattro o cinque piccole pieghe che circondano il pelo disegnando come dei petali di un fiore e che spiccano assai sulle fitte e sottili pieghe della cuticula; nello *Pseudochermes populi* oltre alle pieghe petaliformi se ne hanno anche alcune altre che segnano il passaggio al disegno generale del tegumento.

Riguardo al numero delle ghiandole, bisogna tenere ben distinte le neonate dalle altre forme che hanno subìto già qualche muta. Il Börner aveva notato già che il numero delle ghiandole ceripare aumenta, nella *Ph. salicis* subito dopo la prima muta; ma egli aveva riconosciuto l'aumento dapprima solo nei tergiti addominali, più tardi anche nel meso- e metanoto. In realtà invece tanto nella *Phylloxerina salicis* quanto nello *Pseudochermes populi* l'aumento delle ghiandole si può osservare in tutte le regioni del corpo. Oltre alle ghiandole (tutte fornite, come le principali, di un pelo) compaiono anche dei semplici peli, circondati da una areola più o meno distinta, ma non ghiandolare.

In alcuni casi ho potuto vedere nella neonate di *Pseudochermes*, con sicurezza, una ghiandola accessoria, al secondo tergite addominale, e da un solo lato; come regola generale il numero delle ghiandolette dorsali (col relativo pelo) nelle neonate corrisponde a quello indicato per le vere fillosssere (come già aveva detto il Börner). Subito dopo la prima muta compaiono semplici peli e ghiandole in più.

Nella testa poi, dorsalmente, le dodici ghiandolette nelle neonate sono tutte per lo più assai bene separate l'una dall'altra. Si noti che, guardando l'animale dal lato ventrale al di sotto delle suddette ghiandole, più verso il rostro, si vedono ancora alcuni altri peli, da uno a quattro. Subito dopo una muta e poi anche più nettamente in seguito, per l'accrescimento dell'area ghiandolare, delle dodici ghiandolette, le sei anteriori rimangono più avvicinate tra loro tre a tre e possono arrivare in seguito, dopo le altre mute, a toccarsi e anche a fondersi insieme; così si comportano anche le altre quattro ghiandole più esterne della serie successiva, in corrispondenza degli occhi. Le due ghiandole mediali di quest'ultima serie rimangono sempre ben separate da tutte le altre principali e talvolta contigua a ciascuna di essa si trova una ghiandoletta in più, col rispettivo pelo. Si hanno talora altri due semplici peli, posti tra le due serie principali di ghiandole.

Dal lato ventrale, in vicinanza del rostro, talvolta già dopo la prima muta, sempre dopo la seconda, oltre ai peli già detti, in corrispondenza delle antenne, si vedono due nuove ghiandole e qualche semplice pelo in più, da uno a quattro.

Tutti i tergiti del corpo, fino al settimo addominale, possono presentare ghiandole accessorie o semplici peli accessori, fin dopo la prima muta. Il loro numero è variato e non sempre quello di destra corrisponde a quello di sinistra. Il pronoto è la parte meno variabile del corpo, ma anch'esso può avere in più da uno o da ambedue i lati, uno o due semplici peli od anche qualche ghiandola, al massimo due per lato; vi sono talora dei casi in cui si hanno in più peli senza ghiandole e vere ghiandole (sempre col pelo relativo). Tanto il meso- quanto il metanoto presentano in più semplici peli (2-4 per lato, ma sono comunissime le asimmetrie), o ghiandole (fino a quattro da un lato al mesonoto) o anche ghiandole e peli (tutti insieme fino a quattro da un lato al mesonoto). Anche nei tergiti addominali si hanno numeri di ghiandole e di semplici peli molto variabili, ma non eccessivamente differenti, a destra ed a sinistra; per lo più, oltre alle ghiandole principali, si hanno da ogni lato una o due ghiandole più piccole, o un paio di semplici peli. Il penultimo tergite, che aveva solo quattro peli nella neonata, può arrivare ad averne fino a sette nell'adulta; il nono, che è ben separato dal precedente, conserva sempre e solamente due peli.

In linea generale sono ben distinguibili per la grandezza le ghiandole principali (che corrispondono, per il numero e la posizione, alle ghiandolette della neonata) da tutte le altre che si aggiungono colle varie mute; talvolta però anche qualche ghiandola accessoria può raggiungere la grandezza della ghiandola principale che accompagna, e quest'ultima allora si distingue solo per la posizione, in serie con quelle corrispondenti degli altri tergiti. Talvolta invece qualche ghiandola principale si sviluppa pochissimo ed allora si mantiene più o meno simile a quella delle larve molto giovani.

Tutto quanto ho detto riguardo al numero e alla disposizione delle ghiandole e dei peli, si può riferire tanto alla fillosserina del salice, quanto allo pseudocherme del pioppo; vi sono però alcune piccole divergenze, già in parte accennate, che riassumo brevemente:

1°. Nella forma del pioppo è molto comune vedere in due o tre dei tergiti che stanno tra il secondo e il sesto addominale un semplice pelo, impari, mediano, tra le due ghiandole spinali. Eccezionalmente vi corrisponde una ghiandoletta. Non ho mai veduto nè semplice pelo nè vera ghiandola, nella forma del salice.

2°. Nello *Pseudochermes populi* studiando le ghiandole e i semplici peli accessori, come ho già accennato più sopra, in certi casi è difficile stabilire con sicurezza se ci si trovi in presenza delle une o degli altri. Verso gli ultimi segmenti addominali tutte le aree ghiandolari possono passare gradatamente alla forma delle aree dei semplici peli e talvolta solo le sezioni microscopiche potrebbero decidere se le ghiandole arrivino davvero fino al settimo tergite; nella *Phylloxerina salicis* è sempre più facile distinguere l'area ghiandolare da quella del semplice pelo, ed è chiaro che esternamente la struttura ghiandolare cessa di manifestarsi dopo il settimo tergite.

3°. Le due prime ghiandole principali della testa spesso sono piccolissime o sostituite da un semplice pelo nello *Pseudochermes populi*, sono invece per lo più bene sviluppate nella *Phylloxerina salicis*.

Riguardo al lato ventrale del corpo, oltre quanto ho già accennato per il capo, si trova in ambedue le forme una ghiandola ceripara in corrispondenza di ogni *subcoxa*: al secondo paio le ghiandole sono bene sviluppate e possono portare anche due peli; alle altre due paia invece sono meno appariscenti e talora addirittura molto dubbie, presentandosi sotto forma di larghe aree irregolari a fitta pieghettatura. Nella *Phylloxerina salicis* si vedono spesso due serie di belle ghiandole ceripare anche agli sterniti addominali, quattro per ogni serie, dal terzo al sesto segmento; nello *Pseudochermes populi* invece non si vedono mai delle vere ghiandole e in generale gli sterniti addominali presentano quattro serie regolari di peli, con qualche pelo accessorio: però in corrispondenza delle due serie laterali l'ornamentazione della cuticola è diversa da quella che accompagna le due serie mediali e talvolta è molto simile a quella delle ghiandole dubbie del primo e secondo paio di zampe. (Si noti che disposizioni assai simili si riscontrano anche in sterniti della *Phylloxerina* non portanti ghiandole).

Come ho già detto in principio, lo *Pseudochermes* adulto porta aderenti al dorso dei lunghi fili cerei; le neonate e le forme che hanno subìto solo una o due mute, non ne hanno. La *Phylloxerina* non si presenta con la cera fortemente aderente al dorso. Se l'animale è immobile, la cera secreta si depone intorno e sopra di esso, formando così come un batuffoletto largo e un po' compresso di ovatta, senza che si mantenga la continuità dei fili e l'ade-

sione di questi alle ghiandole secernenti; se la *Phylloxerina* cammina, presenta il dorso nudo e certo la cera, se si produce, cade e si disperde man mano che viene emessa. Questi due differenti modi di presentarsi della cera con molta probabilità sono dovuti alle differenze sopra indicate delle ghiandole ceripare; essendo nella *Phylloxerina* le aree delle ghiandole staccate l'una dall'altra, i fili che ne escono probabilmente non trovano l'appoggio degli alri fili e, a cagione del proprio peso, cadono; nello *Pseudochermes* invece le aree fitte permettono a tutti i fili di appoggiarsi l'uno con l'altro e di rimanere così attaccati al dorso.

Riguardo alle zampe e al rostro delle due specie, debbo notare che vi sono grandissime somiglianze. In ambedue i casi è notevole la differente lunghezza dei rostri; se ne hanno di lunghissimi (815 μ in larva *salicis* che ha subìto due mute; 748 μ in premadre *populi*) e per molti gradi intermedî si passa ad altri invece cortissimi (230 μ in madre *salicis*; 175 μ in neonate *populi*). I labbri superiori sono sempre molto lunghi.

Come già fu notato per la *Ph. salicis* da Grassi e Foà, anche lo *Pseudochermes populi* conserva fino allo stato adulto le zampe e le antenne pressochè della lunghezza che aveva da neonata; ne viene di conseguenza che, mentre nelle neonate le zampe e le antennne sono assai proporzionate al corpo, nelle adulte invece appaiono assai sproporzionate.

È molto comune trovare il terzo articolo dell'antenna rattrappito, ridotto, talora quasi del tutto mancante (la cosa del resto è molto comune anche nelle fillossere).

Un fatto degno di nota è questo, che vi sono alcuni rari casi in cui le madri, tanto di *Phylloxerina salicis* quanto di *Pseudochermes populi* portano nell'addome delle uova che a me sembrano in via di segmentazione. In una madre *populi* raccolta viva, ho veduto un uovo che ritengo segmentato, assai piccolo, probabilmente di rostrato, ed altre tre uova non segmentate; il primo collocato più in alto degli altri, sembrava destinato ad essere deposto dopo di essi. In un secondo caso, una *Phylloxerina*, viva, mi si è mostrata con un grande, unico uovo segmentato, nell'addome; probabilmente destinato a dare un sessuato. Ho poi veduto in un preparato fatto già da varî giorni, ancora una *Phylloxerina* con un grande uovo segmentato nell'addome: la madre si presentava molto rattrappita, giallo-brunastra: ho perciò il dubbio che fosse stata raccolta già morta.

I sessuati delle due forme sono ben distinguibili gli uni dagli altri, essendo quelli di *Phylloxerina salicis* forniti di zampe ed antenne cortissime; quelli di *Pseudochermes populi* invece di zampe ed antenne normali, sviluppate, specialmente le zampe, quasi quanto nelle neonate con rostro. In ambedue i casi mancano le ghiandole ceripare e si hanno solo dei piccoli peli puntuti. Il prof. Grassi ha veduto nettamente il peduncolo nell'uovo durevole di *Phylloxerina* (peduncolo che il Börner negava); non possiamo ancora pronunciarci intorno all'uovo durevole dell'altra forma.

Riguardo alla posizione sistematica di queste forme, senza entrare affatto in merito ricorderò:

Che il Börner aveva diviso dapprima la sottofamiglia *Phylloxerinae* in tre tribù: *Phylloxerinini*, *Phylloxerini* e *Moritziellini*. Il prof. Grassi e la dott.ª Foà nella Nota 11ª avevano detto che i *Phylloxerinini* per certi caratteri sono molto lontani dalle vere fillossere; per certi altri invece si avvicinano ad esse; hanno poi caratteri che li avvvicinanano alle *Chermesinae* e caratteri infine che li separano dalle prime e dalle seconde.

Astenendosi da qualunque questione filogenetica, concludevano:

« Tutto sommato noi riteniamo che sia opportuno elevare le *Phylloxerinae* a sottofamiglia, da mettersi alla pari colle *Chermesinae* e colle *Phylloxerinae* e da denominarsi *Phylloxerininae* ».

Il Börner in seguito alla pubblicazione della Nota 11ª trovava opportuno sopprimere la tribù dei *Moritziellini*, fondendola coi *Phylloxerini*, e dividere la sottofamiglia delle *Phylloxerinae* in due sole tribù: *Phylloxerini* e *Phylloxerinini*. Egli aggiungeva che le *Phylloxerinae* (gen.) non sono forme intermedie tra le fillosserine e le chermesine, credendo con ciò di combattere un giudizio espresso dagli italiani e che costoro invece si erano guardati bene dall'esprimere.

Tutto alla fine si riduce ad abbassare a tribù o ad elevare a sottofamiglia i *Phylloxerinini*. Se la forma descritta da Gillette come *Schizoneura populi* appartenesse davvero allo *Pseudochermes populi*, la sottofamiglia sarebbe senza dubbio giustificata. Ma noi riteniamo (come già del resto anche il Börner dubitava) che l'alata di Gillette sia una cosa a sè; ed allora, venendoci a mancare l'alata dei *Phylloxerinini*, ci manca uno dei principali argomenti per dare un giudizio definitivo.

Parassitologia. — *Ulteriori ricerche intorno alla differenziazione del vaccino da altre malattie similari sulle mammelle delle mucche (afta epizootica, ecc.)* (1). Nota del prof. Costantino Gorini, presentata dal Socio G. Briosi.

Dopo che Guarneri ebbe dimostrato il comportamento del virus vaccinico innestato sulla cornea del coniglio, molto si discusse in Italia e fuori sull'argomento.

Ma se discordi sono tuttora i pareri circa il significato da assegnare ai corpuscoli, così detti *cytoryctes vaccinae*, che compaiono entro le cellule dell'epitelio anteriore della cornea inoculata, la loro costanza e la loro specificità si possono ritenere oggimai fuori dubbio.

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di batteriologia della R. Scuola superiore di agricoltura di Milano. Presentata all'Accademia nel settembre del 1909.

Le mie numerose ricerche in proposito mi hanno condotto a proporre, or sono undici anni (3), un metodo di controllo biologico del vaccino mediante le inoculazioni corneali, metodo che vidi con piacere adottato da Istituti vaccinogeni italiani e stranieri. Se questo metodo ha un difetto, come io stesso feci osservare, si è quello di essere troppo squisito, cioè di dare esito positivo, sebbene proporzionatamente ridotto, anche quando il vaccino è alquanto attenuato.

Ma appunto in grazia di siffatta squisitezza, parmi che un tale metodo possa servire, oltrechè per verificare la purezza e l'efficacia della linfa vaccinica destinata alla profilassi antivaiolosa, anche per diagnosticare la stessa infezione vaccinica sulle mammelle delle mucche, differenziandola da altre manifestazioni mammarie che con quella potrebbero scambiarsi.

Già nei miei lavori precedenti, allo scopo di avvalorare la specificità della reazione corneale vaccinica, ebbi a render noto che i caratteri, così i macroscopici come i microscopici, di tale reazione non si ottengono allorchè, invece del virus vaccinico, si inoculano sulla cornea altri materiali, fra cui: *a*) il virus di afta epizootica; *b*) il materiale raccolto da una specie di pustole che appaiono sui capezzoli e sulle mammelle delle vacche lattifere e che gli allevatori scambiano tuttora col vaccino spontaneo (2).

Alle osservazioni di allora, che trovarono conferme presso varî autori, credo opportuno aggiungerne altre da me fatte posteriormente, quale nuovo contributo ad una questione di tanto interesse, non solamente scientifico, ma anche pratico per l'igiene e per l'agricoltura.

* * *

Quattro anni fa ebbi occasione di assistere allo scoppio di una affezione cutanea mammaria fra le vacche della Fattoria di Trenno Milanese, dove compievo le mie esperienze casearie. Il veterinario locale non sapeva decidersi a precisare una diagnosi.

L'eruzione infatti non aveva i caratteri spiccati nè del vaccino nè dell'afta; nelle adiacenze non vi erano casi nè dell'una nè dell'altra infezione; nuove importazioni di vacche non erano avvenute; le mucche non presentavano nè reazione febbrile nè sensibile alterazione nella secrezione lattea e neppure manifestazioni aftose in altre parti del corpo. Vi era però manifesto il fenomeno della contagiosità; contagiosità fra le bovine, evidentemente per il tramite dei mungitori; e contagiosità per i mungitori medesimi, i quali soffrirono, tutti e cinque, di pustole alle dita delle mani, specialmente lungo i margini ungueali, taluni anche con risentimenti all'avambraccio, al braccio e alle ghiandole ascellari.

(1) Archivio per le Scienze Mediche, vol. 23, an. 1898, pag. 127. Questo lavoro venne poi riprodotto con notevoli aggiunte e con tavole litografiche nella Revue d'hygiène et de médecine infantiles, Paris, T. 2°, N°. 2, an. 1903.

(2) Rend. R. Acc. dei Lincei, vol. IX, 1° sem., serie 5ª, fasc. 7°, 1° aprile 1900.

Consenziente il veterinario, prelevai, colle dovute cautele asettiche, alcuni campioni di materiale patologico per sottoporli al controllo biologico sulla cornea di coniglio. Il risultato fu decisamente negativo quanto al vaccino, nel senso che non osservai nè le alterazioni macroscopiche nè le alterazioni microscopiche che sono patognomoniche del vaccino.

Ottenni invece una reazione corneale affatto inconcludente, priva di fenomeni infiammatorî, la quale autorizzerebbe ad escludere altresì che si trattasse di pustole da comuni batterî piogeni.

Riguardo all'afta, nessun dato potè ricavarsi dall'innesto corneale, perchè nè a me [1]) nè, che io mi sappia, ad altri, questo virus ha rivelato comportamenti caratteristici sulla cornea di coniglio.

Siccome però tanto i dati clinici quanto i dati epidemiologici parlavano contro il sospetto di una forma aftosa, così il veterinario rimase ancora all'oscuro sulla precisa natura del morbo.

Fortunatamente la infezione scomparve in una quindicina di giorni senza dannose conseguenze nè per i famigli nè per la bergamina, e senza ripercussioni nelle fattorie vicine. Dal canto mio, dovendo escludere il vaccino ed allontanando sempre più il pensiero dell'afta epizootica, come pure eliminando stomatiti da comuni agenti piogeni, ritenni di essere davanti ad una di quelle lesioni mammarie piuttosto circoscritte, che ho citato nei miei lavori precedenti (v. sopra) e che appresi a conoscere dagli allevatori romani, colla conferma dell'egregio dott. Leonardo Valentini veterinario comunale di Roma.

Comunque sia, del fatto più non se ne parlò, nè io l'avrei esumato se recentemente non mi fossi imbattuto in circostanze che me l'hanno ricordato e che mi indussero a nuove indagini, stavolta con esito più concreto.

***

È noto come in questi ultimi anni l'afta epizootica abbia flagellato le nostre mandrie, al punto da presentare il fenomeno inatteso della ricomparsa a breve distanza in un medesimo animale.

Orbene, più di una volta intesi agricoltori e veterinarii restare in forse dinanzi a certe manifestazioni della malattia; io stesso osservai dei casi i quali, se avesse dominato una epizoozia vaccinica, sarebbero passati per vaccino; siccome invece dominava l'epizoozia aftosa, furono battezzati per afta; ma, a voler essere rigorosi, non ci si sarebbe sentiti in grado di pronunciare una diagnosi precisa.

([1]) Riporto qui ciò che scrivevo nove anni or sono (Rend. Acc. Lincei, 1 aprile 1900): « Orbene, con tutti questi materiali diversi, anche quando (*come col materiale aftoso*) « ottenni un discreto numero di corpiccioli endocellulari, non ne osservai mai uno che « assomigliasse decisamente ad un bel citoryctes, a quello che possiamo chiamare un « citoryctes tipico ».

Tanto maggiormente giustificata era l'incertezza quando si trattava di secondi attacchi; e per vero non mancarono le ipotesi che si potesse avere a che fare con una malattia di genere diverso dalla precedente.

Non è mia intenzione di entrare nel dibattito, ma solamente di recare a conoscenza una constatazione singolare da me fatta, mediante gli innesti corneali, in base alla quale, lo dico subito, parmi lecito ventilare l'ipotesi di un caso di infezione mista vaccino-aftosa in una medesima stalla, se non in un medesimo animale.

Nell'aprile 1907 ebbi a visitare, sempre per esperienze casearie, la Fattoria Villarasca, in Comune di Casarile (Pavia).

Ivi trovai la bergamina affetta da una di quelle forme eruttive mammarie che, più di tutte le altre fino allora osservate, mi lasciò in dubbio sulla diagnosi fra vaccino e afta.

Vero è che eravamo in una plaga dichiarata infetta da afta; vero è che molte mucche presentavano i marchii dell'afta alla bocca e ai piedi; vero è che su parecchie mammelle rilevai delle vere e proprie vesciche aftose; ma non mancavano, accanto a quelle, delle pustole e delle ulceri vacciniche caratteristiche.

Io prelevai del materiale così da una bolla aftosa tipica come da una pustola che chiamerò simil-vaccinica; e li saggiai ciascuno sulla cornea di tre conigli, giusta il metodo da me proposto.

L'esito non fece che rincalzare il mio sospetto: il materiale similvaccinico diede una reazione corneale vaccinica tipica; l'altro diede una reazione corneale inconcludente, quale io avevo già ottenuto nei miei precedenti sopramentovati controlli relativi all'afta.

Avrei desiderato imbattermi in qualche nuova occasione che mi permettesse di ripetere la prova. Senonchè, essendo impegnato in studî di altra indole, non ho potuto intensificare, come sarebbe stato necessario, la ricerca di casi che valessero a dilucidare le mie congetture. Sopra tutto mi sarebbe interessato di assodare se le manifestazioni tipiche delle due malattie si potessero incontrare contemporaneamente sopra una medesima mungana; ciò che non mi risultò nel caso di Villarasca.

Pertanto, ancora oggi non mi sarei deciso a pubblicare le mie osservazioni se non fosse comparso un recente lavoro americano (1), le cui conclusioni vengono, in certo qual modo, a dare consistenza alla possibilità di una infezione mista vaccino-aftosa, per lo meno in una medesima bergamina.

I dottori John R. Mohler, capo della divisione di patologia animale al Ministero di Agricoltura degli Stati Uniti d'America, e Milton R. Rosenau, direttore del Laboratorio d'Igiene del Servizio di Sanità Pubblica degli

(1) J. Mohler e M. Rosenau, *The origin of the recent outbreak of foot-and-mouth disease in the United States.* U. S. Bureau of animal industry, Circular 47. Washington, 1909.

Stati Uniti medesimi, erano stati incaricati dal Governo di rintracciare la origine dell'ultimo scoppio di afta epizootica in quel paese (anno 1908), e precisamente negli Stati di Pensilvania, Michigan, New-York e Maryland.

I due investigatori, dopo aver escluso, d'accordo colle autorità governative, tutte le altre vie di importazione della malattia negli Stati Uniti (bestiame, immigranti, merci, ecc.), rivolsero la loro attenzione ai prodotti biologici, e in particolare alla linfa vaccinica che era stata importata dal Giappone, dove dominava l'afta epizootica. Questa linfa era stata adoperata per innestare le vitelle di due Istituti vaccinogeni americani; e poichè alcune di queste vitelle, poco tempo dopo aver servito da vaccinifere, furono vendute sul mercato, così era lecito ammettere che, qualora la linfa giapponese fosse stata inquinata da virus aftoso, questo avesse trovato nelle vitelle suddette il veicolo di trasmissione nelle stalle degli Stati Uniti.

Le ricerche istituite dai dottori Mohler e Rosenau condussero alle seguenti conclusioni:

1° Lo sviluppo recente dell'afta epizootica negli Stati Uniti deriva da vitelle usate per la propagazione del virus vaccinico.

2° Il virus vaccinico, usato per queste vitelle, fu verificato infetto da afta.

3° Anche l'epizoozia aftosa del 1902-1903 ebbe probabilmente una origine consimile.

4° La simbiosi fra i virus vaccinico e aftoso è specialmente interessante. Gli animali vaccinati col virus misto mostrano, di norma, solamente le lesioni di una delle malattie, vale a dire del vaccino; cionondimeno il principio infettante dell'afta permane nell'eruzione vaccinica.

Se invece si inocula del vaccino infetto in animali che siano stati già vaccinati e quindi immunizzati contro il cow-pox, si sviluppano le lesioni proprie dell'afta.

Mi piace constatare che per la differenziazione fra manifestazioni vacciniche e aftose gli Autori si giovarono pure del *metodo degli innesti corneali*, confermando così le mie ricerche.

* * *

Se ora, in base agli accertamenti sopra esposti, ci facciamo a considerare:

1° la possibilità che in una stalla penetri una infezione mista di vaccino e di afta epizootica;

2° la possibilità che fra le vacche di una medesima stalla ve ne siano, vuoi per immunità naturale, vuoi per immunità acquisita, alcune più recettive per l'una, e altre più recettive per l'altra malattia;

dobbiamo riconoscere che va acquistando attendibilità l'ipotesi da me avanzata, che in una medesima bergamina si possano trovare contemporaneamente manifestazioni mammarie appartenenti ad ambo le malattie.

In tal guisa si spiegherebbero quei casi dubbî, ai quali accennavo più sopra e che trovarono la loro conferma nel controllo mediante gli innesti corneali, secondo il metodo da me proposto.

***

Nell'attesa di favorevoli occasioni per continuare le mie ricerche sopra queste infezioni del bestiame bovino, che interessano così l'agricoltura come l'igiene ho creduto opportuno frattanto colla presente Nota:

1°) recare nuove conferme alle mie ricerche precedenti circa i servigi che può rendere il metodo, da me proposto, degli innesti corneali per differenziare il vaccino da altre lesioni similari che si possono riscontrare sulle mammelle delle vacche;

2°) ribadire quanto già ebbi a render noto in altri lavori, che fra queste manifestazioni mammarie similari possono esservi, oltre a quelle dell'afta epizootica, anche quelle determinate da una specie di mastite, di eziologia ancora ignota, che gli allevatori scambiano spesso per vaccino spontaneo;

3) richiamare l'attenzione sulla eventualità che in alcuni casi di cotali affezioni mammarie, in cui si resta in dubbio fra afta e vaccino, il responso del controllo corneale deponga in appoggio dell'ipotesi di un'infezione mista vaccinico-aftosa in una medesima mandria; ipotesi che trova appoggio nelle osservazioni fatte di recente agli Stati Uniti d'America.

MEMORIE
DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

1. M. Ferrari. *Studio chimico e microscopico delle rocce granito-pegmatitiche del giacimento di Groppo-Maggio nell'Appennino parmense.* Pres. a nome del Corrisp. C. Viola.

2. D. Lo Monaco. *Sulla funzione di alcune delle parti più interne e meno accessibili del cervello.* Pres. dal Socio L. Luciani.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente Blaserna comunica che hanno ringraziato l'Accademia per la loro recente elezione: il Socio nazionale Levi-Civita; i Corrispondenti:

Almansi, Garbasso, Issel, Morpurgo; e i Soci stranieri: Barrois, Dewar, Lippmann, Fedorov, Penck, von Schmoller, Zeeman.

Il Presidente Blaserna dà poscia il triste annuncio della morte dei seguenti Soci. Prof. Alessandro Betocchi, Socio nazionale per la Meccanica dal 2 giugno 1876, morto il 15 luglio 1909. — Sen. Prof. Valentino Cerruti, Socio Nazionale per la Meccanica dal 13 febbraio 1890, mancato ai vivi il 20 agosto 1909; era Corrispondente dal 7 luglio 1883. — Prof. Antonio Dohrn, Socio straniero per la Zoologia dal 20 settembre 1887, morto il 26 settembre 1909. — Prof. Simone Newcomb, Socio straniero per l'Astronomia dal 1° agosto 1895, mancato ai vivi l'11 luglio 1909.

Il Socio Millosevich legge la seguente Commemorazione del Socio straniero Simon Newcomb.

Simon Newcomb spegnevasi in Washington l'11 luglio 1909; era nato a Wallace nella Nuova Scozia il 12 marzo 1835. I progenitori di lui appartennero a quella forte razza di sangue Anglo-Sassone, che popolò il Nord d'America e si sovrappose al mondo indigeno, importando dall'Europa le tradizioni del lavoro in terreno senza storia, senza civiltà e quindi senza pregiudizi.

La natura aveva donato a Simon Newcomb eminenti qualità di pensiero; le tradizioni e l'ambiente plasmarono quelle ad una elevata praticità scientifica, la quale riceveva dagli studi teorici, dall'educazione e dall'uso dello strumento didattico quel felice indirizzo per il quale, donatosi per vocazione all'astronomia, potè assurgere ad un'altezza da emergere sopra quasi tutti gli astronomi degli ultimi cinquant'anni, qualora si consideri l'imponente suo lavoro di carattere duraturo.

Già nel 1857 egli inizia, ventiduenne, la sua carriera scientifica come calcolatore all'Ufficio dell'American Nautical Almanac, e un anno dopo completava i suoi studi all'Harvard College a Cambridge Mass. Rapido fu il suo incesso scientifico, perchè nel 1861 è già professore di matematica nell'United States Navy ed aggiunto astronomo all'Osservatorio Navale di Washington. In queste posizioni d'insegnante all'Università di Washington e di osservatore rimase ben 16 anni, e quando nel 1877 lasciò d'osservare metodicamente per dirigere l'Ufficio dell'American Nautical Almanac egli trovavasi nelle più fortunate condizioni di mente e di esperienza teorico-pratica per azzardare quella maravigliosa sistematica revisione delle *costanti fondamentali* dell'astronomia e dell'opera classica di Leverrier, e quelle ricerche profonde e preziose sulla teoria lunare in rapporto ai risultati delle osservazioni antiche e moderne, che lo collocarono in eminente posizione scientifica, e gli permisero di rendere servizi duraturi nelle parti più austere e più sostanziali dell'astronomia.

Nè si creda peraltro che lo spirito di lui avesse per limite l'algoritmo ed il numero; no, egli aveva abito classico con educazione americana, così che fu linguista e cultore appassionato delle discipline economiche, prestò rispettosa attenzione ai fenomeni tanto oscuri della psiche umana e dettò libri didattici e popolari d'astronomia che si leggono, anche dai tecnici, con grande profitto.

Dal 1884 al 1894, mentre teneva la direzione dell'American Nautical Almanac, dettava lezioni di matematica e di astronomia all'Università detta di John Hopkin ed era anche editore dell'*American Journal of Mathematics*.

Nell'età di 62 anni, in obbedienza alla legge, prese la sua pensione il 12 marzo 1897 col titolo di *Contrammiraglio*. Quel dodicennio, che gli rimase di vita, fu fecondo di produzione, come era stato fecondo di produzione il periodo di funzionario dello Stato.

Già poco più che ventenne entra nella repubblica della scienza con una Nota « *Su un metodo in dinamica* », che leggesi nell'Astronomical Journal, vol. V, n. 16. La sua attività come osservatore all'Osservatorio di Washington appare manifesta e nei volumi delle Astronomische Nachrichten e nell'Astronomical Journal, ma soprattutto negli Annali pubblicati da detto Osservatorio. Ricordo qua soltanto le più importanti e difficili sue osservazioni fatte coll'equatoriale, quali quelle dei satelliti di Marte, del compagno di Sirio, dei satelliti di Urano e del satellite di Nettuno.

Quando, dal 1866 al 1869, tenne all'Osservatorio Navale di Washington lo strumento dei passaggi, poichè nel programma suo vi era di porre a minuzioso confronto le coordinate osservate della luna colle calcolate secondo le allora recenti Tavole di Hansen, osservò con grande assiduità i passaggi del lembo lunare al meridiano, mentre un poco più tardi, in un suo viaggio in Europa, veniva in possesso di inedite ed antiche osservazioni di occultazioni di stelle per la luna a Parigi ed altrove, così che poteva disporre di un grande materiale distribuito in ampio intervallo di tempo; esso doveva servigli mirabilmente per i propositi suoi.

Nel periodo dal '62 al '67 curò con grande amore le osservazioni delle stelle fondamentali, cioè di quelle stelle lucenti, che, contando soltanto da Bradley a lui, erano state continuamente osservate, d'onde nel Volume dell'Osservatorio di Washington, che contiene le osservazioni del 1867, apparve una sua Memoria sulle posizioni di dette stelle, alla quale ricerca fa seguito, nel volume I delle « *Astronomical Papers* », il suo classico Catalogo di 1098 stelle zodiacali, e molto più tardi, e per invito ricevuto in una circostanza astronomica solenne, apparve, nel volume VIII delle *Astronomical Papers*, il notissimo suo Catalogo di stelle fondamentali, che venne accettato dagli Uffici di calcolo di Washington, Parigi, Londra e S. Fernando, mentre Arturo Auwers rendeva poco dopo definitivo il suo celebre Catalogo di fondamentali che l'Ufficio di calcolo di Berlino mantiene.

Il nostro illustre Socio straniero prese parte a Capetown alla spedizione per osservare il secondo passaggio di Venere sul Sole del secolo scorso, nonchè osservò gli eclissi totali del Sole del 22 dicembre 1870 e del 29 luglio 1878.

Quantunque Newcomb sia stato accurato, abile e sagace osservatore pure la sua grande fama è risultata dalle sue ricerche teorico-numeriche su gran parte dei grandi pianeti e sulla luna.

Già in giovane età egli pubblicava alcune ricerche nelle Astronomische Nachrichten, che lasciano comprendere l'indirizzo de' suoi studi nel campo teorico-numerico, ma io debbo oggi limitarmi ad un fugacissimo ed incompleto accenno dei suoi scritti maggiori.

Le sue preziose ricerche sul moto della luna contenenti la riduzione e la discussione delle osservazioni lunari prima del 1750 apparvero nell'Appendice 2ª delle osservazioni dell'Osservatorio di Washington del 1875. Da quel lavoro colossale emerse (e per la prima volta) l'impossibilità di rappresentare a grandi intervalli di tempo colle Tavole di Hansen i luoghi della luna osservati, d'onde emerse quella correzione empirica alla longitudine del nostro satellite quale risulta dalle Tavole prefate, correzione che trasformata in $\Delta\alpha$ e $\Delta\delta$ diede e dà modo di accostare, ma pur troppo non mai far coincidere, il conto all'osservazione. Ad esempio, al tempo presente, la correzione empirica, di segno negativo, assegnata da Newcomb alla longitudine della luna è troppo forte, così che i tempi assegnati dal calcolo alle occultazioni delle stelle per la luna sono in ritardo sui tempi osservati di grandezze variabili secondo la posizione della luna sulla sua orbita.

Il grande materiale di osservazioni dopo il 1750 è un secondo gigantesco lavoro pensato e compiuto da lui, col concorso di esperti calcolatori sotto la sua immediata direzione.

Egli ebbe l'ineffabile conforto di compierlo poche settimane prima che la morte lo cogliesse, quando egli era ammalato di tumore maligno allo stomaco, un morbo fatale che trasse alla tomba buon numero di uomini di genio.

Nell'intervallo fra le due grandiose ricerche egli pubblicò la Memoria, che trovasi nel volume I, 1882 delle *Astronomical Papers* col titolo *Una trasformazione della teoria lunare di Hansen paragonata colla teoria di Delaunay;* e molto più tardi, cioè nel volume V, 1895, troviamo lo scritto col titolo: *Teoria delle ineguaglianze del moto della luna prodotte dalla azione dei pianeti.*

Poichè a spiegare le oscure lievi deviazioni del moto lunare, quale la pura teoria Newtoniana assegna, non valgono le molteplici ipotesi fatte, perchè sono poi contradette da altri elementi astronomici incontestabili, Simone Newcomb lasciò ai posteri, coll'accertamento delle fluttuazioni nel moto osservato, un grande ma ben difficile problema da risolvere.

A preparare un prezioso materiale che servir dovevagli per elaborare la teoria di buona parte del sistema solare, discusse egli tutte le osservazioni

occorse durante i passaggi di Mercurio sul sole, da quello di Halley del 7 novembre 1677 a S.t Elena fino a quello del 7 novembre 1881; discusse ancora i due passaggi di Venere del secolo XVIII, rivendicando l'onestà delle importantissime osservazioni del padre Massimiliano Hell, fatte nel 1761 a Vardoe in Norvegia.

La massa di Giove dedusse dalle perturbazioni da esso inflitte al pianetino (33) Polyhymnia, di cui curò gli elementi definitivi per una speciale osculazione; e dal magistrale riassunto di tutte le ricerche sue e di altri riguardanti *le costanti fondamentali dell'astronomia*, e dalle sue personali a proposito delle finali correzioni agli elementi dei quattro interni pianeti, il lettore può formarsi un'idea dell'opera grandiosa compiuta da Simon Newcomb col proposito di migliorare le Tavole dei pianeti lasciateci dal grande Leverrier in uno dei più ingenti lavori astronomici del secolo testè revoluto, Tavole che giova subito soggiungere porgono oggidì scarti fra osservazione e calcolo ancora estremamente esigui.

La grande impresa del nostro illustre Socio è preceduta da una serie di Memorie teorico-numeriche, di cui è dovere ricordare:

α: Formole e Tavole per esprimere le correzioni dei luoghi geocentrici di un pianeta in funzione di simboliche correzioni agli elementi delle orbite della Terra e del pianeta.

β: Sviluppo della funzione perturbatrice e sue derivate in seni e coseni di multipli dell'anomalia eccentrica e in potenze dell'eccentricità e dell'inclinazione.

γ: Periodiche perturbazioni in longitudine e nel raggio vettore dei quattro interni pianeti secondo la prima potenza della massa.

δ: Sviluppo della funzione perturbatrice in coseni di multipli delle medie anomalie e degli angoli fra i perielii e il nodo comune e in potenze dell'eccentricità e mutua inclinazione.

ε: Le secolari variazioni delle orbite dei quattro pianeti interni.

Queste cinque Memorie contengono elementi necessarî per facilitare la creazione delle nuove Tavole.

Si potrebbe pensare che forse era meglio che le Tavole di Leverrier venissero esperimentate per un secolo dopo la loro apparizione, ed in verità l'Ufficio delle longitudini a Parigi, nella sua pubblicazione « *la Connaissance des temps* » computa i luoghi dei pianeti sempre colle Tavole di Leverrier, ma è fuor di dubbio che il grande lavoro di Newcomb, facilitato dal precedente completo ed immane studio di quello, lievemente migliorò i luoghi eliocentrici, ma soprattutto mise in luce alcune piccolissime discrepanze che ancora sussistono (oltre una ben nota) in qualche elemento orbitale, quando si usi nella teoria la pura forza d'attrazione nel vuoto assoluto. Dette discrepanze domandano una ragione che pare non sia da ricercare nelle teorie matematiche e nelle costanti fondamentali.

Quantunque Newcomb abbia discusso i metodi teorici di meccanica celeste allo scopo di erigere pratici risultati veramente monumentali, pur tuttavia spettano a lui contributi puramente teorici importanti, e nel metodo di Lindstedt, quale appare nei *Nuovi Metodi di meccanica celeste* di Poincaré, l'analista ritrova i concetti di Newcomb esposti nella Memoria sua col titolo *Sugli integrali generali del moto planetario.*

Nel volume VI delle *Astronomical Papers* troviamo le Tavole del moto della Terra intorno al Sole e sul suo asse, i moti del quale nello spazio ci ricordano la Memoria del nostro illustre collega sulla *nuova determinazione della costante della precessione*, la quale Memoria precede il suo ultimo Catalogo di stelle fondamentali di sopra ricordato; seguono le Tavole dei moti eliocentrici di Mercurio, Venere e Marte; e mentre Guglielmo Hill, collega di Newcomb, elaborava le Tavole di Giove e di Saturno in sostituzione di quelle di Leverrier, Newcomb, nel volume VII delle *Astronomical Papers*, pubblicava quelle di Urano e di Nettuno, della teoria dei quali già un'altra volta, nei principî della sua carriera, erasi occupato.

Oltre il satellite della Terra curò Newcomb il moto di Iperione, uno dei satelliti di Saturno, oggidì ristudiato da Ermanno Struve, nonchè i moti di due dei satelliti di Urano, cioè Ariel e Umbriel. E se tutto questo immane lavoro non bastasse, pur non entrando in particolari riguardanti tre pubblicazioni di astronomia strettamente popolari, una didattica ed una recente di carattere tecnico, e neppure accennando a studi estranei alla sua scienza prediletta, non possiamo dimenticare una importante determinazione della velocità della luce. Il valore a cui pervenne Newcomb è strettamente vicino a quello conseguito da Michelson, così che si può ritenere oggidì che il numero 299860 chilometri, quale velocità della luce nel vuoto (in un secondo di tempo medio), possa essere assicurato fra $\pm$ 30 chilometri.

Io vi ho, illustri colleghi, appena appena fatto cenno della produzione astronomica di Simon Newcomb; pur tuttavia anche l'accenno fugace conduce alla sorpresa ed alla ammirazione. Certamente l'insigne lavoro di Leverrier facilitò a Newcomb la grande impresa ultimamente ricordata riguardante la teoria e la traduzione in Tavole dei moti eliocentrici di sei degli otto grandi pianeti; certamente egli dispose di mezzi ausiliari possenti e per essere direttore di un grande Istituto di calcolo e perchè lo soccorse la liberalità americana; ma la mente direttrice è tutta sua in aggiunta ad una enorme cooperazione materiale di conto affatto individuale; nel paragone poi fra le osservazioni ed il calcolo a proposito della luna, attraverso 19 secoli, egli resta un colosso che non sopporta confronti.

Simon Newcomb fu marito felice e padre fortunato di tre figlie ben presto sposate; con una di esse e colla moglie noi lo vedemmo a Roma al Congresso internazionale di matematica, quando in una conferenza ammirata ci parlò della teoria della luna.

La sua alta ed austera figura facilmente si segnalava; pareva sanissimo, nè alcuno avrebbe preveduto che 15 mesi dopo egli sarebbe spirato.

Il mondo scientifico intero volle tributare a questo grande astronomo insigni onori. Le Accademie e gli Istituti più celebri lo vollero o Membro o Dottore *honoris causa*. Ben circa 30 Università, di cui una buona parte in Europa, e circa 50 fra Accademie e Società lo proclamarono o Dottore o Membro o Socio.

Per ricordare, nei particolari, soltanto l'Italia, l'Università di Padova gli offerse il diploma di Dottore *honoris causa;* la nostra R. Accademia lo elesse Socio straniero nella sezione di astronomia il 6 agosto 1894; fu membro straniero del R. Istituto Lombardo, del R. Istituto Veneto, della R. Accademia delle Scienze di Torino, della R. Accademia di Padova e della Società dei XL.

Parecchie generazioni di astronomi porranno a confronto i luoghi planetari dedotti dalle Tavole di Newcomb coi luoghi osservati; e se un giorno, forse lontano, sarà dalla scienza messo in luce che qualche energia fisica, che oggi o ci sfugge o ci si presenta appena embrionalmente, concorre in tutto o in parte a generare le lievissime discrepanze che, in qualche elemento planetario e specialmente nel luogo della luna, la pura teoria delle forze Newtoniane nel vuoto assoluto non sa fino ad oggi giustificare, il pensiero dovrà ricorrere spontaneamente al grande astronomo americano che in questa aula e in un momento solenne ne faceva presentire la esistenza nel suo memorando discorso.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario Millosevich presenta le pubblicazioni giunte in dono segnalando quelle inviate dai Soci Taramelli, Todaro, Berlese, Giglioli, Issel, Silvestri, Greenhill, Huggins, Klebs, Lacroix, Lockyer, Reye, Pflueger. Fa inoltre particolare menzione del tomo 5° delle *Opere matematiche* di Francesco Brioschi, e delle prime parti dei volumi 5° e 6° del *Catalogo astrofotografico per la zona di Catania* pubblicato per cura del Corrisp. prof. Riccò.

Il Presidete Blaserna fa omaggio di una pubblicazione del prof. Grimaldi e del dott. Accolla, avente per titolo: *Influenza delle scariche oscillatorie e del magnetismo sull'isteresi elastica del ferro per trazione.*

Il Socio Dini offre, a nome dell'autore, varie pubblicazioni d'agronomia del prof. Caruso.

CORRISPONDENZA

Il Presidente Blaserna comunica che il Rettore dell'Università di Lipsia manda cordiali ringraziamenti per la parte presa dall'Accademia dei Lincei alle feste per il 500° anniversario della fondazione dell'Università suddetta; annunciando in pari tempo l'invio di una pubblicazione commemorativa pubblicata in occasione delle feste giubilari stesse.

Lo stesso Presidente, a nome del Corrisp. Berlese, presenta il programma relativo al 1° Congresso internazionale di Entomologia, che avrà luogo a Bruxelles nell'agosto del 1910.

Il Presidente Blaserna presenta poscia due pieghi suggellati, trasmessi dal Corrisp. prof. Alberto Peratoner, e dal prof. Pierluigi Perotti, perchè siano deposti e conservati negli archivi accademici.

Il Segretario Millosevich dà conto della corrispondenza relativa al cambio degli Atti.

Ringraziano per le pubblicazioni ricevute:

L'Accademia nazionale delle scienze di Washington; l'Accademia delle scienze di Lisbona; la R. Accademia delle scienze ed arti di Barcellona; la Società delle scienze di Varsavia; la Società Reale di Vittoria; la R. Accademia svedese delle scienze di Stockholm; la Società geologica di Ottawa; il Museo Goeldi di storia naturale e di etnografia di Parà; le Biblioteche delle Università di Cambridge e di Toronto e l'Osservatorio astronomico di Praga.

E. M.